ENCYCLOPÉDIE
CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLEVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chimie organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Ec. polytech
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profess. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, direct. des forges de Terre-Noire; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
DE FORCRAND, docteur ès sciences; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines, **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIE, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc

TOME III. — MÉTAUX

2e CAHIER

~~Sodium,~~ Rubidium et Cæsium

Par ~~MM.~~ ~~ROUSSEAU et~~ DE FORCRAND

PARIS

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

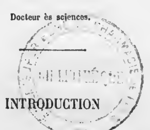
1888

RUBIDIUM ET CŒSIUM

PAR

R. DE FORCRAND

Docteur ès sciences.



INTRODUCTION

Au mois d'avril 1860, Kirchhoff et Bunsen publiaient un mémoire détaillé sur l'analyse spectrale, où ils faisaient connaître, en même temps que les méthodes d'observation, les principaux résultats de leurs recherches. Ces savants avaient remarqué que les métaux alcalins et alcalino-terreux se trouvaient disséminés dans presque toutes les roches, quelquefois en assez petites quantités pour que les procédés ordinaires de l'analyse ne puissent pas permettre d'en constater la présence. Pendant l'impression de ce mémoire leurs expériences se poursuivaient, et au mois de mai de la même année, dans une lettre adressée à du Bois-Reymond, Bunsen annonçait à l'Académie de Berlin l'existence d'un quatrième métal alcalin. Le spectre de cet élément était aussi caractéristique et aussi simple que celui du lithium. Il contenait deux raies, l'une placée à côté de la raie bleue du strontium, l'autre un peu plus près de la région violette, mais cependant très voisine de la première. Ce métal avait été découvert dans l'eau minérale de Kreutznach, dans les eaux mères des salines de Dürckheim et dans la source d'Ungemach à Bade.

L'année suivante (juin 1861), Kirchhoff et Bunsen faisaient connaître les propriétés des principaux sels de cœsium, et annonçaient la découverte d'un autre élément trouvé de la même manière dans un lépidolithe de Saxe, auquel ils donnèrent le nom de rubidium.

Ces deux métaux nouveaux étaient ainsi caractérisés par la méthode spectrale, qui entre les mains des habiles chimistes d'Heidelberg, donna, dès les premiers essais et malgré la simplicité des instruments primitifs, deux de ses plus importants résultats.

Déjà dans cette première étude, Kirchhoff et Bunsen, qui n'avaient pu isoler que quelques grammes de chlorures des nouveaux métaux, en préparaient un assez grand nombre de dérivés, et signalaient leurs analogies frappantes avec es sels de potasse et de soude.

Depuis cette époque, Bunsen, Grandeau, Piccard, et d'autres chimistes, ont apporté à l'étude de ces corps de nombreux et utiles renseignements. Grâce

au perfectionnement des méthodes, les faits se sont accumulés depuis plus de vingt ans, et permettent déjà de se rendre compte des propriétés de ces corps, et de la place qu'ils occupent dans la classification.

Les analogies que présentent le rubidium et le cœsium avec le potassium sont si complètes, qu'elles rendent la séparation analytique de ces trois métaux fort délicate; elles avaient conduit un grand nombre de chimistes, avant l'emploi de la méthode spectrale, à les confondre et à attribuer à du potassium les combinaisons des deux autres éléments. Ces circonstances expliquent l'intérêt considérable qu'aurait une étude complète du rubidium et du cœsium.

Malheureusement, bien qu'ils soient contenus dans un grand nombre de roches et d'eaux minérales, ces métaux s'y trouvent disséminés en si faible quantité, que bien des points sont encore obscurs dans leur histoire.

D'ailleurs cette étude, née d'hier, n'avance qu'avec lenteur. Aussi ai-je dû, pour la présenter aussi complète que possible, recourir à des mémoires tout récemment publiés, que les ouvrages classiques n'ont pu encore enregistrer. Cette difficulté sera notre excuse si l'on trouve quelque lacune dans ce travail.

Le premier chapitre est consacré au rubidium, le second au cœsium.

CHAPITRE PREMIER

RUBIDIUM

État naturel. — Le nom de *rubidium* a été proposé par Kirchhoff et Bunsen pour désigner un nouveau métal alcalin découvert dans le lépidolithe de Saxe. Ce nom, accepté depuis par tous les chimistes, est destiné à rappeler la couleur rouge foncé de ses deux raies spectrales les plus caractéristiques (de *rubidus*, rouge foncé).

L'intérêt considérable des premiers travaux de Kirchhoff et Bunsen, et l'importance des résultats obtenus immédiatement par ces savants, ont rendu nécessaire le perfectionnement rapide des méthodes de recherche du rubidium. Aussi, grâce à la grande sensibilité de sa réaction spectrale, on n'a pas tardé à reconnaître que ce métal est contenu, en petite quantité, dans un grand nombre de roches, d'eaux minérales et de végétaux.

On peut citer, par exemple :

Le lépidolithe de Saxe de Rosena, qui est un mica fluoré à base de potasse, contenant 0,24 pour 100 d'oxyde de rubidium (1) et seulement des traces de cœsium;

Le lépidolithe de Bohême de Prague (2), contenant des quantités à peu près égales des deux métaux;

(1) Kirchhoff et Bunsen (*Ann. der Phys. u. Chem.*, t. p. CXIII, 337). Ce nombre doit être un peu faible, le traitement suivi par ces savants permettant l'élimination d'un peu de chloroplatinate de rubidium.

(2) Grandeau, *Annales de chimie et de physique* (3), t. LXVII, p. 172.

La triphylline (1), où l'on ne trouve que des traces de cœsium;

L'orthoclase de Carlsbad (2);

Le lépidolithe d'Amérique (3) (Hébron, dans l'État du Maine), contenant 0,24 pour 100 de rubidium;

Le mélaphyre (4);

La pétalite d'Utoë (5), qui renferme à la fois les deux métaux;

Le mica de Zinnwald (6);

Le basalte (7);

La carnallite Stassfurt (8);

L'alun de Vulcano (9);

Les cendres du chêne (10) et de plusieurs autres arbres, qui paraissent contenir du rubidium et pas de cœsium;

Les cendres de betteraves (11), qui ont fourni à Grandeau la matière première nécessaire à ses recherches. D'après ce savant, on peut obtenir 1gr,87 de chlorure de rubidium par kilogramme de salin. Lefèvre (12), en comparant des cendres de betteraves de diverses provenances, a trouvé que le rendement pouvait varier de 1gr,3 à 2gr,1;

Les feuilles des principales variétés de tabac;

Le tartre des vins;

Le thé, en très faible quantité; le coca, le café (13);

Les eaux mères du raffinage du salpêtre (14).

La faculté que possèdent ainsi certaines plantes, d'absorber en assez grande quantité certains métaux, présente des particularités intéressantes. Ainsi divers végétaux cultivés dans un même sol absorbent des proportions très différentes de certains métaux alcalins, tels que le rubidium, tandis que d'autres n'en prennent aucune trace. Ces derniers, placés même dans des terrains assez riches en rubidium, par exemple dans des gisements de lépidolithe, n'absorbent pas ce métal, comme l'a observé Bunsen, tandis que les premiers l'enlèvent à des terrains dans lesquels il est tellement disséminé, que l'analyse spectrale ne permet pas de le reconnaître. Il semble que des conditions très diverses, et en tous cas mal connues, président à cette absorption si différente de ces métaux.

Parmi les eaux minérales, on doit citer tout d'abord l'eau de Durkheim,

(1) Grandeau, *loc. cit.* — Toutefois d'après Blake (*Sill. Amer. J.* (2), t. XXXIII, p. 274, et *Jar. Ber.*, 1862, p. 102), les rapports seraient de 1 partie de cœsium pour 2 de rubidium.
(2) Erdmann, *J. prackt. Chem.*, t. LXXXVI, p. 448.
(3) Allen, *Sill. Amer. J.* (2), t. XXXIV, p. 367.
(4) Laspeyres, *Annalen der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXIV, p. 349.
(5) Grandeau, *loc. cit.*
(6) Schrötter, *Wien. Acad. Ber.*, t. L. (2), p. 268.
(7) Engelback, *Annalen der Pharm.*, t. CXXXV, p. 126.
(8) Erdmann, *J. prackt. Chem.*, t. LXXXVI, p. 377.
(9) Cossa, *Acad. dei Lincei*, S. III, vol. II.
(10) Thann, *Annalen der Pharm.*, *Suppl.* II, p. 84.
(11) Grandeau, *loc. cit.*
(12) *Comptes rendus*, t. LV, p. 430.
(13) Grandeau, *loc. cit.*
(14) Lefèvre et Grandeau, *loc. cit.*

dans le Palatinat du Rhin, non loin d'Heidelberg. Elle contenait, en 1860, 0gr,00021 de chlorure de rubidium par litre;

Les eaux de Kissingen, de Theodorshall près Kreuznach, de Nauheim, qui n'en renferment que des traces;

Celle de Ungemach à Bade, qui est un peu plus riche (0gr,0013 de chlorure par litre);

Celles de Kochbrunnen à Wiesbaden, de Soden près Francfort, où la présence du rubidium a également été constatée par Bunsen;

L'eau de Hall en Autriche, d'Ebensee, d'Aussée (1);

L'eau de Vichy (Grande-Grille) (2); celle du mont Dore;

Enfin celle de Bourbonne-les-Bains (3), dans la Haute-Marne, qui paraît être la plus riche de celles qui ont été analysées. Elle contiendrait, d'après Grandeau, 0gr,019 de chlorure de rubidium, et 0gr,031 de chlorure de cœsium par litre.

EXTRACTION DES SELS DE RUBIDIUM

Pour isoler le rubidium au moyen des lépidolithes et autres roches, qui n'en contiennent que de très petites quantités, on commence par séparer les métaux alcalino-terreux et le lithium, dont la dose est plus considérable. Ce premier traitement dont on décrira le détail en faisant l'étude du lithium, ne laisse que les métaux alcalins. D'après les indications de Kirchhoff et Bunsen, le résidu salin est dissous dans l'eau et additionné d'une quantité de bichlorure de platine insuffisante pour précipiter tout le potassium; les chloroplatinates de rubidium et de cœsium, moins solubles que celui de potassium, sont aussi précipités, mélangés toutefois d'un grand excès de chloroplatinate de potassium. On lave le mélange une vingtaine de fois à l'eau bouillante, en employant le moins d'eau possible et séparant chaque fois la partie insoluble. On ajoute ensuite les eaux de lavage à la première dissolution : ce qui occasionne de nouveaux précipités, que l'on réunit au premier après chaque opération.

On peut arrêter les lavages lorsque la teinte des liqueurs, qui est d'abord jaune-brun foncé, devient jaune clair et reste invariable.

Le produit est alors réduit par l'hydrogène à chaud.

On obtient ainsi, en reprenant le résidu par l'eau et filtrant, une dissolution de chlorure da rubidium, encore impure, donnant, outre les réactions spectrales du rubidium, celles du potassium et du lithium. On précipite de nouveau, et plusieurs fois, par le chlorure de platine, le produit brut ainsi obtenu, chaque précipitation étant suivie d'une dessiccation et d'une réduction à chaud dans un courant d'hydrogène. On s'arrête lorsque les métaux étrangers sont éliminés. D'après Kirchhoff et Bunsen, on peut s'en assurer de plusieurs manières.

(1) Schrötter, *Wien. Acad. Ber.*, t. XLIV, 218.
(2) Grandeau, *loc. cit.*
(3) *Ibid.*

1° Le chlorure porté dans la flamme donne un spectre qui ne contient plus que les raies du rubidium. Ce caractère est tellement sensible, que l'on a toujours des traces des raies du cœsium et du lithium, même dans les produits les plus purs. Toutefois on arrive à éliminer complètement les raies du potassium.

2° Le chlorure obtenu est évaporé à sec, et l'on en traite un poids connu par le nitrate d'argent. On pèse le chlorure d'argent. Lorsqu'un même poids de chlorure de rubidium fournit un poids constant de chlorure d'argent, après deux traitements successifs, on peut admettre que la pureté du chlorure de rubidium est suffisante.

Ce procédé de contrôle est très exact. Pour en donner une idée, on peut se reporter aux nombres suivants donnés par Kirchhoff et Bunsen :

1 gramme de chlorure a fourni après quatre opérations successives :

1	1gr,2308 de AgCl.
2	1gr,1873 —
3	1gr,1873 —
4	1gr,1850 —

Le produit des trois derniers traitements était sensiblement pur.

Ce procédé fournit en outre un moyen de déterminer en même temps l'équivalent du nouveau métal.

3° On transforme en carbonate (par le carbonate d'ammoniaque pur) une partie d'un poids connu du mélange des chlorures, et on reprend par l'alcool la masse saline anhydre; on compare ensuite la composition du résidu insoluble et du résidu de l'évaporation de l'alcool absolu, en les transformant en chlorure d'argent. Le carbonate de rubidium étant presque insoluble dans l'alcool, la partie insoluble et la partie soluble présentent une composition très différente, tant que la purification est incomplète.

Il importe de remarquer que dans leur premier travail Kirchhoff et Bunsen employaient le lépidolithe de Saxe de Rosena, qui ne contient que des traces de cœsium. Aussi n'avaient-ils pas à se préoccuper de séparer ce métal du rubidium. Le procédé qu'ils ont décrit ne le leur aurait pas permis, les deux chloroplatinates ayant des solubilités très peu différentes.

Dans un autre mémoire (1) Bunsen a comblé cette lacune en ajoutant un procédé de séparation des deux nouveaux métaux. Cette méthode devient dès lors applicable à un grand nombre de minéraux qui les renferment tous les deux à la fois, tels que le lépidolithe de Prague.

Le cœsium et le rubidium sont d'abord séparés ensemble des autres métaux par les traitements indiqués précédemment. On transforme le mélange des chlorures en sulfates qu'on dissout dans l'eau; on élimine l'acide sulfurique par l'hydrate de baryte employé en léger excès, et on évapore les oxydes en présence du carbonate d'ammoniaque dans une capsule d'argent; on filtre pour séparer un peu de carbonate de baryte, on évapore à sec, et on traite le

(1) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXII, p. 347.

résidu desséché et pulvérisé un grand nombre de fois par l'alcool bouillant; le carbonate de cœsium se dissout en entraînant une trace de carbonate de rubidiun, dont la majeure partie reste insoluble. On s'assure que ce sel ne possède que les réactions spectrales du rubidium. Grandeau (*loc. cit.*) a rendu cette séparation plus facile en transformant le chlorure impur en azotate par l'action de l'acide nitrique en excès, puis en carbonate en chauffant les azotates avec de l'acide oxalique. On termine la purification comme précédemment.

Lecoq de Boisbaudran (1) opère d'une manière analogue; la modification qu'il recommande est relative au traitement du minerai, qu'il attaque par l'acide fluorhydrique et le fluorure de calcium. Les oxydes alcalino-terreux sont précipités par le carbonate de soude.

Stolba (2) emploie le même procédé d'extraction; mais, au lieu de précipiter les oxydes alcalino-terreux par le carbonate de soude, il a recours au carbonate de potasse; on peut alors se dispenser de transformer les alcalis en chlorure, puis en chloroplatinates. Ces oxydes forment en effet, dans ces conditions, des aluns; or, comme l'a fait remarquer Redtenbacher (3), la solubilité des aluns est très différente:

A 17 degrés 100 parties d'eau dissolvent :

13,5	d'alun de potassium.	
2,27	—	de rubidium.
0,62	—	de cœsium.

Ces différences suffisent pour séparer les trois métaux (4).

Sharples (5) recommande l'emploi du chlorure d'étain, qu'on ajoute à la dissolution chlorhydrique des deux chlorures. Il se précipite un chlorure double d'étain et de cœsium complètement insoluble en liqueur chlorhydrique et exempt de rubidium. On purifie ce sel par une seconde cristallisation. Ce procédé est surtout avantageux lorsqu'on cherche à isoler le cœsium.

Une autre méthode indiquée par Allen (6) consiste à transformer les deux métaux en tartrates acides. Le sel de rubidium se dissout dans 8,5 parties d'eau bouillante et 84,5 parties d'eau à 25 degrés; le sel de cœsium dans 1 partie d'eau bouillante, et 10 parties 3 d'eau à 25 degrés. Bunsen (7) a montré qu'il était préférable de transformer le rubidium en tartrate acide et le cœsium en tartrate neutre; on y arrive en dosant séparément les deux métaux et n'ajoutant que la quantité d'acide tartrique nécessaire pour produire ces deux sels. De cette manière, le tartrate neutre de cœsium étant encore plus soluble que le tartrate acide, la séparation est plus complète.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1872, t. XVII, p. 551.
(2) *Dingl. polyt. J.*, t. CXCVII, p. 336; t. CXCVIII, p. 225.
(3) *J. f. pr. Chem.*, t. XCIV, p. 442. *Jahr. Ber.*, 1865, p. 704.
(4) Setterberg (*Ann. der Chem.*, t. CCXI, p. 100) a donné des solubilités plus faibles pour les aluns des deux nouveaux métaux. Il en résulte que ce procédé permet une séparation plus complète.
(5) *Sillim. Amer. Journ.*, t. XLVIII, p. 78. *Bull. Soc. chim.*, 1869, t. XII, p. 236.
(6) *Sillim. Amer. J.*, t. XXXIV, p. 367. *J. f. prackt. Chem.*, t. LXXXVIII, p. 82.
(7) *Ann. der Chem. u. Ph.*, t. CXIX, p. 1.

Peterson (1) a donné pour le traitement des lépidolithes un procédé qui consiste à traiter le minerai préalablement fondu et pulvérisé par l'acide sulfurique concentré à chaud; la bouillie ainsi obtenue est étendue d'eau et le liquide est filtré chaud. Après concentration à 40 degrés Baumé, il laisse déposer des cristaux d'aluns de rubidium et de cœsium contenant très peu de potassium.

C'est une modification de cette méthode que Setterberg (2) a utilisée pour extraire les deux métaux des résidus de la préparation du lithium au moyen des lépidolithes. Les différents aluns sont en effet insolubles dans les dissolutions saturées de l'alun le plus soluble. Ainsi, lorsqu'on a les trois aluns de potassium, de rubidium et de cœsium en dissolution dans l'eau, et qu'on évapore la liqueur, dès que la dissolution d'alun du potassium devient saturée à une température donnée, les deux autres se précipitent. L'alun de cœsium se sépare de l'alun de rubidium par la même méthode.

Enfin Parmentier (3) a indiqué récemment l'emploi de l'acide silicomolybdique ou du silicomolybdate d'ammoniaque, qui ne précipitent que les sels de rubidium et de cœsium. Le silicomolybdate de rubidium étant un peu soluble, quoique faiblement, dans l'eau, peut être séparé par des lavages du silicomolybdate de cœsium, qui paraît être tout à fait insoluble.

ÉQUIVALENT DU RUBIDIUM

L'équivalent du rubidium a été déterminé par les méthodes employées pour les autres métaux alcalins, c'est-à-dire en transformant un poids donné de chlorure en chlorure d'argent que l'on pèse, ou bien en précipitant un poids connu de sulfate par le chlorure de baryum et pesant le sulfate de baryte obtenu.

Première méthode. — En prenant pour équivalent de l'oxygène 8, pour celui du chlore 35,46, pour celui de l'argent 107,94, Bunsen (*loc. cit.*) a trouvé :

85,31 — 85,32 — 85,55 — 85,24, moyenne 85,36.

Piccard (4) a obtenu de la même manière :

85,42 — 85,43 — 85,35 — 85,44, moyenne 85,41.

Godeffroy (5) a trouvé des nombres un peu plus forts :

85,5403 — 85,504 — 85,511 — 85,544, moyenne 85,525

(1) *Dingl. Polytech. J*, t. CCXXIV, p. 176.
(2) *Ann. Chem.*, t. CCXI, p. 100.
(3) Thèse Paris, juin 1882.
(4) *J. f. prakt. Chem.*, t. LXXXVI, p. 449.
(5) *Ann. Chem.*, t. CLXXXI, p. 186.

Deuxième méthode. — Grandeau a trouvé :

$$85{,}40.$$

Il n'est pas sans intérêt de remarquer que ce nombre représente sensiblement le double de l'équivalent du potassium, plus celui du lithium :

$$2 \times 39{,}1 + 7 = 85{,}2.$$

PRÉPARATION DU RUBIDIUM

Pour isoler cet élément, on a successivement employé les méthodes en usage pour la préparation des métaux alcalins. Toutes ne donnent pas des résultats aussi satisfaisants.

La préparation au moyen de l'électrolyse du chlorure fondu ne réussit que très difficilement. En employant une tige de graphite comme électrode positive, et une tige de fer comme électrode négative, le métal se rassemble au pôle négatif, mais, plus léger que le chlorure fondu, il vient brûler à la surface avec production d'une flamme rougeâtre.

Pour empêcher cette oxydation immédiate du métal au moment de sa production, Bunsen avait essayé de recouvrir le pôle négatif avec une cloche pleine d'hydrogène ; dans ces conditions le métal ne brûle pas, mais les globules disparaissent à mesure qu'ils se produisent. Il se forme par réduction un sous-chlorure qui se dissout dans le chlorure. Ce dernier prend, tout autour de l'électrode négative, une couleur bleu de smalt intense. D'ailleurs l'électrolyse du chlorure de potassium présente dans les mêmes conditions des phénomènes analogues.

En substituant au chlorure un mélange à équivalents égaux de chlorure de rubidium et de chlorure de calcium, ce qui permet d'opérer la fusion à une température plus basse, on obtient une masse saline, qui donne avec l'eau un dégagement d'hydrogène, en même temps que de petits globules de métal se séparent et viennent brûler à la surface de l'eau.

On prépare bien plus facilement par l'électrolyse l'amalgame de rubidium. Il suffit d'employer une dissolution concentrée et neutre de chlorure de rubidium, du mercure comme électrode négative, et un fil de platine comme électrode positive. Peu à peu, le mercure s'échauffe et se transforme en un amalgame qui, après refroidissement, présente l'aspect d'un corps solide, cristallin, blanc d'argent. En présence de l'eau, le mercure est régénéré, l'hydrogène se dégage, et il se forme une dissolution très alcaline d'hydrate d'oxyde de rubidium. Au contact de l'air, à froid, l'amalgame se recouvre d'une couche d'hydrate plus ou moins carbonatée.

Kirchhoff et Bunsen s'étaient bornés à ces essais dans leur premier travail, la petite quantité de matière dont ils disposaient (30 grammes de rubidium) ne leur permettant pas de faire des essais de réduction du carbonate par le charbon (méthode de Brunner).

Plus tard, en 1863, Bunsen parvint à appliquer ce dernier procédé à la préparation du rubidium ; il fit connaître les précautions spéciales nécessaires pour obtenir ce métal, et donna sur ce point des détails précis auxquels on n'a ajouté depuis que fort peu de chose.

Il est indispensable que le carbonate de rubidium soit mêlé d'un peu de carbonate de chaux, ce qui le rend moins fusible ; en outre il doit se trouver en présence d'une quantité de charbon juste suffisante pour transformer tout l'acide carbonique du carbonate en oxyde de carbone ; enfin les matières doivent être mélangées intimement.

La composition suivante réalise toutes ces conditions :

Bitartrate de rubidium	89,55	pour 100.
Tartrate neutre de chaux (non déshydraté)	8,46	—
Noir de fumée	1,99	—

Bunsen préparait le bitartrate de rubidium au moyen du carbonate imparfaitement purifié. Ce dernier sel étant dissous dans l'eau, on y versait de l'acide tartrique jusqu'à ce que la liqueur bouillante fût neutre au tournesol ; on ajoutait ensuite peu à peu de l'acide tartrique en recueillant séparément chaque fois le précipité de bitartrate. Les premiers précipités étaient du bitartrate de rubidium pur ; les autres contenaient un peu de bitartrate de cœsium ; on les purifiait par des cristallisations dans l'eau.

La réduction s'effectue dans un appareil spécial : ABC est un canon de

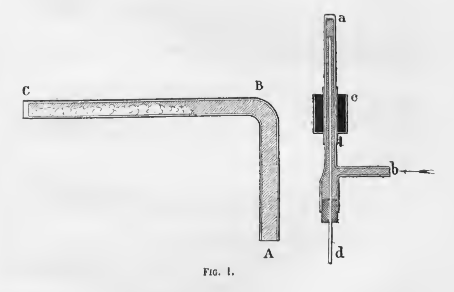


Fig. 1.

fusil recourbé parfaitement décapé à l'intérieur et fermé à une de ses extrémités C. La matière est placée dans la partie BC maintenue horizontalement dans un fourneau. Le tube condenseur se compose d'un autre canon de fusil, fermé en *a*, qui porte extérieurement une cuvette annulaire *c* remplie de

pétrole. Ce second canon de fusil, devant être introduit à l'intérieur du premier, doit être d'un diamètre assez faible pour laisser entre les deux tubes un espace annulaire vide. A l'intérieur, un tube beaucoup plus petit permet à un courant d'eau arrivant en *b* de circuler à l'intérieur du condenseur. La portion *a* est emboîtée dans la partie AB du premier tube dès que l'opération commence. Le rubidium se condense dans le pétrole.

En opérant sur 75 grammes de bitartrate de rubidium, Bunsen obtint 5 grammes de rubidium, soit 19 pour 100 de la quantité théorique.

On avait eu soin de donner à l'appareil une disposition telle, que le refroidissement des vapeurs fût aussi rapide que possible. On sait en effet que le potassiam se combine vers 80 degrés avec l'oxyde de carbone pour former des composés noirs ou gris, dont la production diminue notablement le rendement de ce métal dans sa préparation par le procédé Brunner. Les analogies permettant de prévoir que le rubidium posséderait aussi cette propriété, il était important de refroidir rapidement les vapeurs de métal mélangées d'oxyde de carbone à leur sortie de l'appareil. En fait, Bunsen a observé la production, à l'intérieur du tube, d'un composé analogue de rubidium et d'oxyde de carbone; c'est une substance explosive.

Le métal obtenu est blanc, très brillant, rappelant l'éclat de l'argent. Il s'oxyde très facilement à l'air; fond à $+38°,5$; sa densité est 1,516.

Au rouge, le rubidium se volatilise en donnant des vapeurs bleues; il est mou à la température ordinaire; à -10 degrés il possède la consistance de la cire.

Il est électropositif par rapport au potassium.

Setterberg (*loc. cit.*), qui a préparé récemment le rubidium en grande quantité, a introduit dans cette méthode de préparation quelques modifications de détail.

Le mélange primitif contient 1500 grammes de bitartrate de rubidinm, 150 grammes de carbonate de chaux et la quantité de sucre nécessaire pour fournir le charbon nécessaire à la réaction. On commence par carboniser la masse dans un creuset de fer fermé, puis le résidu est calciné dans une bouteille à mercure. Ce récipient est relié par un tube assez court et large à une caisse en cuivre à double enveloppe contenant du pétrole et refroidie extérieurement par un courant d'eau. La réduction dure une heure. On n'évite pas la formation de la combinaison noire de rubidium et d'oxyde de carbone.

OXYDE DE RUBIDIUM

Le rubidium chauffé au contact de l'air prend feu, et donne un résidu d'oxyde comme le ferait le potassium. Toutefois on n'a pas isolé d'oxyde plus oxygéné que RbO. Le protoxyde lui-même n'a pas été étudié; on n'en connaît que l'hydrate RbO,HO préparé dès 1861 par Bunsen.

Le procédé le plus commode pour obtenir ce corps consiste à précipiter par la baryte le sulfate de rubidium. Ce sel est dissous dans 100 fois son poids d'eau et additionné d'eau de baryte. On doit faire bouillir préalablement la liqueur pour chasser l'acide carbonique; la baryte est ajoutée peu à peu pour

qu'on puisse mieux saisir le moment où tout est précipité. On filtre le sulfate de baryte, et on évapore rapidement dans un vase en argent. On obtient ainsi une masse blanche, poreuse, à reflets légèrement grisâtres, qui fond, sans perdre d'eau, au dessous du rouge, et présente dans cet état des propriétés tout à fait semblables à celles de l'hydrate de potasse fondu. Ce corps se volatilise dans la flamme en donnant la coloration violette caractéristique. Il se dissout facilement dans l'eau et l'alcool avec un fort dégagement de chaleur ; la dissolution est très alcaline. Cet hydrate est caustique, très déliquescent ; il absorbe rapidement la vapeur d'eau et l'acide carbonique. Aussi, malgré les précautions qui viennent d'être indiquées, Bunsen ne put obtenir qu'une masse blanche présentant approximativement la composition théorique, une portion étant déjà carbonatée :

	Théorie.	Trouvé.
RbO.............	91,21	90,29
HO.......	8,79	9,71

l'analyse étant faite par calcination avec de l'acide sulfurique et pesée du sulfate.

L'hydrate d'oxyde de rubidium attaque très rapidement les vases de platine.

CHLORURE DE RUBIDIUM (RbCl)

Le rubidium s'enflamme dans le chlore comme les autres métaux alcalins.

Le chlorure s'obtient facilement en traitant le carbonate par l'acide chlorhydrique. Toutefois on le prépare généralement pendant le traitement des minerais de rubidium, en réduisant à chaud par l'hydrogène le chloroplatinate de ce métal et reprenant le résidu par l'eau.

Les dissolutions de ce sel évaporées rapidement donnent des cristallisations confuses, mais par évaporation lente, à froid, on obtient des cubes transparents qui ne portent aucune modification. Ces cristaux sont inaltérables à l'air à la température ordinaire. Ils décrépitent lorsqu'on les chauffe, puis fondent au rouge, et se volatilisent à une température plus élevée en colorant la flamme en violet.

Le chlorure de rubidium est plus soluble que ceux de potassium et de sodium. A + 1 degré, 100 parties d'eau dissolvent 76,38 de sel, et 82,89 à + 7 degrés.

En pesant le chlore à l'état de chlorure d'argent, Bunsen a trouvé :

	Calculé.	Trouvé.
Rb...............	70,65	70,30
Cl...............	29,35	29,70

CHLOROPLATINATE DE RUBIDUM ($RbCl, PtCl^2$)

Les dissolutions de tous les sels de rubidium donnent un précipité jaune clair par le chlorure de platine. Au microscope on y reconnaît des octaèdres réguliers transparents, de couleur jaune de miel. L'addition d'alcool à la liqueur rend le précipité complètement insoluble.

La solubilité dans l'eau du chloroplatinate de rubidium présente un minimum correspondant à + 14 degrés. Cette solubilité est toujours plus faible que celle du chloroplatinate de potassium, et un peu supérieure à celle du chloroplatinate de cœsium. On peut se rendre compte de ces faits à l'inspection de la figure suivante, empruntée au travail de Kirchhoff et Bunsen, qui en donne une idée très exacte:

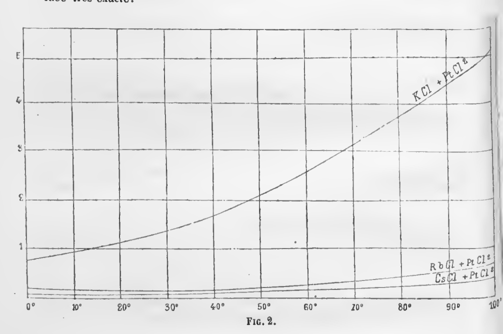


FIG. 2.

Ce composé est facilement réduit par l'hydrogène : partiellement à froid, complètement à chaud. Le résidu est formé de platine et de chlorure de rubidium qu'on peut extraire par un simple lavage.

L'analyse a donné:

	Calculé.	Trouvé.
Pt.	34.08	34,13
Rb.	29,35	28,83
Cl.	36,57	36,79

CHLOROPLATINITE DE RUBIDIUM (RbCl,PtCl)

Ce sel a été obtenu par Nilson (1). Il est formé d'aiguilles minces, rouges, inaltérables à l'air, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.
—	—	—
RbCl............	47,34	47,54
Pt...............	38,76	38,42

CHLOROAURATE DE RUBIDIUM ($AuCl^3$,RbCl)

S'obtient par l'action du chlorure d'or et du chlorure de rubidium en dissolutions aqueuses concentrées. Ce sel est plus soluble que le composé correspondant du cœsium.

AUTRES CHLORURES DOUBLES DE RUBIDIUM

Godeffroy (2) a indiqué l'existence et la composition de plusieurs combinaisons formées par le chlorure de rubidium et différents chlorures métalliques

$SbCl^3$,6 RbCl.
$BiCl^3$,6 RbCl.
Fe^2Cl^3,3 RbCl.
ZnCl,RbCl.
CdCl,RbCl.
HgCl,RbCl.
CuCl,RbCl.
MnCl,RbCl.
NiCl,RbCl.

Sauf les composés fournis par les chlorures de cuivre et de manganèse, ces sels doubles sont assez solubles : ce qui les distingue des combinaisons analogues formées par le chlorure de cœsium.

BROMURE DE RUBIDIUM (RbBr)

Le rubidium prend feu dans la vapeur de brome (Bunsen).
On prépare généralement le bromure par l'action de l'acide bromhydrique

(1) *Ofversigt af. K. Sv. Vetensk. acad. Förhandlingen*, 1876, n° 7, p. 11. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 210. *Berichte*, 1878, p. 879.
(2) *Arch. Pharm.*, janvier 1878. *Berichte*, 1878, p. 237.

sur le carbonate. Il cristallise en octaèdres réguliers solubles dans leur poids d'eau à froid (1).

Il a fourni à l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.
Rb	51,65	51,86
Br	48,35	48,14

IODURE DE RUBIDIUM (RbI)

Le rubidium prend feu dans la vapeur d'iode (Bunsen).

On prépare le plus souvent l'iodure en traitant le carbonate par l'acide iodhydrique (Reissig, *loc. cit.*). Il cristallise en cubo-octaèdres solubles à +17 degrés dans les deux tiers de leur poids d'eau.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.
Rb	40,23	40,53
I	59,77	59,47

CYANURE DE RUBIDIUM (RbC^2Az)

Ce sel a été obtenu par Reissig (*loc. cit.*). Il paraît tout à fait analogue au cyanure de potassium.

FERROCYANURE DE RUBIDIUM ($Rb^2FeCy^3, 2HO$)

Ce composé préparé par Piccard (2) se présente sous la forme de cristaux jaunes paraissant appartenir au système oblique.

CARBONATE NEUTRE DE RUBIDIUM (RbO,CO^2)

On a indiqué plus haut les deux procédés de préparation de ce carbonate, imaginés, l'un par Bunsen, l'autre par Garndeau.

Ce sel a une réaction fortement alcaline; il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur. Inaltérable dans l'air sec, il est très déliquescent dans l'air ordinaire. C'est une masse anhydre, blanche, pulvérulente. Au rouge il fond sans perdre d'acide carbonique. L'alcool même bouillant n'en dissout que très peu (0,74 dans 100 d'alcool).

(1) Reissig, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXVII, p. 33.
(2) *J. f. pratk. Chem.*, t. LXXXVI, p. 449.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.
RbO	80,93	81,22
CO^2	19,07	18,78

BICARBONATE DE RUBIDIUM ($RbO, 2CO^2, HO$)

Bunsen prépare ce composé en faisant absorber lentement l'acide carbonique au sel précédent dissous dans l'eau. Lorsqu'on fait évaporer cette dissolution dans l'air sec, on obtient des cristaux d'un aspect vitreux, inaltérables à l'air, faiblement alcalins, très solubles dans l'eau. Ils contiennent un équivalent d'eau de cristallisation que la chaleur élimine en même temps que la moitié de l'acide carbonique. Leur dissolution se dissocie par la chaleur et perd de l'acide carbonique. Bunsen a trouvé à l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.
RbO	63,79	63,72
CO^2	30,06	»
HO	6,15	»

BORATE DE RUBIDIUM ($RbO, 2BoO^3, 6HO$)

Ce sel a été préparé par Reissig (*loc. cit.*) en mélangeant des dissolutions bouillantes de 1 équivalent de carbonate et de 2 équivalents d'acide borique. Il forme des cristaux tabulaires inaltérables à l'air, d'une saveur alcaline, plus solubles à chaud qu'à froid.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.
RbO	42,97	42,88
BoO^3	32,19	»
HO	24,84	24,28

SULFATE NEUTRE DE RUBIDIUM (RbO, SO^3)

On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le carbonate; le produit évaporé est fondu au rouge-blanc, repris par l'eau, et la dissolution évaporée lentement. Il se dépose des cristaux volumineux qui forment des doubles pyramides hexagonales dont les angles se rapprochent beaucoup de ceux des cristaux de sulfate de potasse. Ce sulfate est inaltérable à l'air; il décrépite par la chaleur. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que le sulfate de potasse (42,4 parties dans 100 parties d'eau à + 70°).

Analyse.	Calculé.	Trouvé.
—	—	—
RbO.............	70,01	69,86
SO^3.............	20,99	30,14

SULFATE ACIDE DE RUBIDIUM

Ce corps n'a pas été étudié; on admet sa formation, d'après les analogies, dans les mêmes conditions que le sulfate de potasse. Il fond au rouge naissant; au rouge il abandonne la moitié de l'acide sulfurique qu'il contient pour donner du sulfate neutre.

ALUN DE RUBIDIUM ($RbO,SO^3+Al^2O^3,3SO^3+24HO$)

Il présente la même formule que l'alun de potassium, et se prépare de la même manière. On l'obtient souvent, comme on l'a vu précédemment, comme produit immédiat du traitement des minerais de rubidium. Ses cristaux, volumineux et brillants, sont des octaèdres réguliers ou des dodécaèdres. A + 17 degrés, 100 parties d'eau en dissolvent 2,27 (1), c'est-à-dire six fois moins que d'alun de potassium. Bunsen a obtenu également des sulfates doubles avec les sulfates de nickel, de cobalt, de magnésie. Ces composés renferment 6 équivalents d'eau, et sont isomorphes avec les combinaisons formées par le sulfate de potasse. Ils sont moins solubles que le sulfate de rubidium.

HYPOSULFATE DE RUBIDIUM (RbO,S^2O^5)

Ce composé a été préparé par Piccard. Il est isomorphe avec l'hyposulfate de potasse, et présente des cristaux brillants appartenant au système hexagonal (2). Topsoë et Christiansen ont étudié ses propriétés optiques (3).

On n'a pas décrit d'autres sels du rubidium dérivés des acides du soufre. Bunsen a seulement observé que le métal s'enflamme dans la vapeur de soufre, mais on n'a pas fait l'analyse des produits de la réaction.

AZOTATE DE RUBIDIUM (RbO,AzO^5)

Ce sel est anhydre. Il cristallise, soit, par refroidissement rapide, en aiguilles longues et confuses, soit, par évaporation lente de la dissolution, en prismes

(1) Setterberg (*loc. cit.*) indique 1,42 partie.

(2) Heeren (*Ann. der Phys. u. Chem.*, t. VII, p. 55) pense que l'hyposulfate de potasse dérive du système rhombique.

(3) *Vidensk. Selsk. Skr.* (5), t. IX, p. 662.

hexagonaux ou en pyramides dihexagonales. La figure suivante, empruntée au mémoire de Kirchhoff et Bunsen, représente la forme la plus générale.

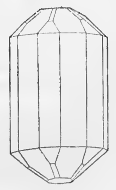


Fig. 3.

Il décrépite violemment lorsqu'on le chauffe, fond au rouge naissant, et ensuite perd de l'oxygène en se transformant en nitrate et oxyde.

Sa solubilité dans l'eau est plus grande et augmente plus rapidement avec la température que celle du nitrate de potasse.

A 0°	100 parties d'eau	dissolvent	20,1	parties de sel.
A 10°	—	—	435	—

Il est encore plus soluble dans l'acide nitrique.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.
—	—	—
RbO	63,35	63,36
AzO^5	36,65	36,64

AZOTATE ACIDE DE RUBIDIUM $[2(RbO,AzO^5),5(AzO^5,HO)$

Poudre blanche insoluble dans l'eau (1).

CHLORATE DE RUBIDIUM (RbO,ClO^5)

Reissig (*loc. cit.*) a obtenu ce sel par double décomposition au moyen du sulfate de rubidium et du chlorate de baryte. Il forme de petits cristaux blancs, prismatiques, solubles dans environ 20 fois leur poids d'eau à + 20 degrés.

(1) Ditte, *C. R.*, t. LXXXIX, p. 579.

L'analyse a donné :

	Calculé.	Trouvé.
Rb..............	50,56	50,46
Cl...............	21,01	20,91

PERCHLORATE DE RUBIDIUM (RbO,ClO^7)

Ce composé a été préparé par Louguinine (1) par l'action de l'acide perchlorique sur le carbonate de rubidium.

On obtient un corps pulvérulent que l'on purifie par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante.

Il est un peu plus soluble dans l'eau froide que le sel de potasse correspondant. Comme lui, il se décompose complètement au rouge en oxygène et chlorure de rubidium. Il paraît isomorphe avec le perchlorate de potassium.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.
RbO.............	50,74	50,55
ClO^7.............	49,26	49,45

SILICOTUNGSTATE DE RUBIDIUM ($4\,RbO,SiO^2,12\,TuO^3$)

Godeffroy (2) a préparé ce corps en précipitant une dissolution de chlorure de rubidium par l'acide silicotungstique. On obtient un précipité blanc cristallin, qui a été desséché à 100 degrés et analysé. Il est insoluble dans l'alcool.

1 partie de sel se dissout à 20 degrés dans 150 parties d'eau.
1 — 100 — 20 —

L'analyse a été faite en séparant, par l'ébullition avec du nitrate mercureux, l'acide silicotungstique à l'état de silicotungstate mercureux insoluble.

Le rubidium a ensuite été dosé dans la liqueur à l'état de chloroplatinate.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.
4 RbO............	19,99	20,82
$SiO^2,12\,TuO^3$......	80,02	79,18

A la liste précédente, il convient d'ajouter plusieurs sels minéraux du rubidium, qui présentent d'ailleurs des propriétés très voisines de celles des composés correspondants du potassium :

Arséniate.

(1) *Ann. der. Ch. u. Pharm.*, t. CXXI, p. 123.
(2) *Berichte*, 1876, p. 1363.

Fluosilicate.
Fluoborate.
Silicomolybdate.
Platonitrite.

Enfin il faudrait passer en revue les chromates du rubidium qui ont été isolés, et les sels organiques de ce métal. L'étude de ces combinaisons devant trouver sa place dans une autre partie de cet ouvrage, on se bornera ici à une simple énumération des composés qui ont été décrits :

Chromate neutre.
Bichromate.
Chlorochromate.
Oxalate neutre.
Bioxalate.
Quadroxalate.
Oxalate double de cuivre et de rubidium.
Acétate.
Bitartrate.
Tartrate double de rubidium et de soude.
Tartrate double d'antimoine et de rubidium.
Tartrate double de fer et de rubidium.
Tartrate double de cuivre et de rubidium.
Citrate.
Benzoate.

Presque tous ces sels sont isomorphes avec les composés correspondants du potassium.

Analyse. — On traitera séparément des caractères qualitatifs des sels, de la séparation du rubidium et des métaux voisins ; enfin du dosage de cet élément.

1° *Caractères qualitatifs.* — On suppose que le rubidium est mélangé seulement avec des combinaisons des autres métaux alcalins, les méthodes générales permettant toujours d'isoler les autres corps, et même le lithium.

On emploie généralement les procédés suivants pour reconnaître le rubidium mélangé de sodium, potassium, cœsium et ammonium :

a. La précipitation du chloroplatinate et la différence de solubilité de ce composé, qui est beaucoup moins soluble que les chloroplatinates d'ammonium, de potassium et de sodium : toutefois ce procédé ne suffirait pas pour distinguer le rubidium du cœsium ;

b. La différence de solubilité des bitartrates : ce moyen convient surtout pour séparer les deux métaux rares, comme on l'a indiqué plus haut à propos de leur extraction ;

c. La différence de solubilité des silicomolybdates de ces deux métaux : Parmentier a fait voir que, tandis que le silicomolybdate de rubidium est un peu soluble dans l'eau, celui de cœsium est complètement insoluble ;

d. La précipitation du cœsium par le bichlorure d'étain.

e. Mais le caractère le plus sûr qui permette de reconnaître le rubidium est sa réaction spectrale. Sa constatation est rapide, et sa sensibilité assez grande pour

que des dissolutions même étendues puissent se prêter à cette recherche. Les sels de rubidium portés dans la flamme d'un bec Bunsen, donnent au spectroscope les raies suivantes :

Longueur d'onde.	
780	assez faible.
629,7	faible.
620,3	très faible.
421,6	forte.
420,2	très forte.

Ces raies sont celles qu'on remarque dans une observation grossière ; les deux dernières sont surtout très visibles et tout à fait caractéristiques. Il n'y a pas de différences entre les divers sels de rubidium au point de vue des réactions spectrales.

D'après Lecoq de Boisbaudran (1), on remarque en outre d'autres raies très faibles ; voici les longueurs d'onde des principales :

En première ligne, 572,4 et 565,0 ;

puis des raies difficiles à voir :

795,1	615,9	605,9	542,9	535,9
525,9	519,4	516,1	508,5	502,1

En outre, on remarque un faible éclairage du fond, qui commence vers la raie 605,9 et se perd vers 427.

D'après Kirchhoff et Bunsen, une goutte d'eau s'élevant à peine à 4 milligrammes et renfermant seulement $0^{mm},0002$ de chlorure produit encore d'une manière assez nette les deux raies principales.

La figure 4, empruntée à l'ouvrage de Lecoq de Boisbaudran, représente le spectre du rubidium sur une échelle arbitraire, tel qu'il apparaît lorsqu'on l'observe au spectroscope. La raie D du sodium correspond à la division 100. En outre, pour donner une idée de la grandeur absolue des longueurs d'onde caractéristiques, les principales raies sont reportées à la partie supérieure du dessin sur une échelle de longueurs d'onde (en millionièmes de millimètre). La raie D du sodium occuperait sur cette nouvelle échelle la division 589,2.

En général la présence des autres métaux alcalins n'empêche pas la recherche spectroscopique du rubidium ; toutefois, lorsqu'il est mélangé au cœsium, on doit prendre les chlorures de préférence aux carbonates, parce qu'avec ces derniers sels le spectre du rubidium serait moins net.

2° *Séparation.* — Les procédés de séparation du rubidium et des métaux voisins ont déjà été indiqués au début de ce chapitre. On y reviendra plus en détail en traitant du cœsium.

(1) *Spectres lumineux*, p. 46.

3° *Dosage*. — Lorsque le rubidium est comp'ètement séparé des autres métaux

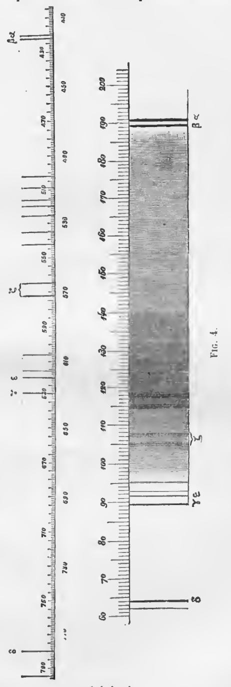


Fig. 4.

on peut le doser facilement par précipitation au moyen du chlorure de platine, lavage rapide du chloroplatinate, et réduction par l'hydrogène.

L'analyse est ensuite achevée soit en pesant le platine, soit en reprenant par l'eau et dosant le chlore à l'état de chlorure d'argent, ou le rubidium à l'état de sulfate.

Dans le cas où le rubidium resterait mélangé seulement au potassium, pour éviter la séparation toujours longue des deux métaux, on peut opérer par une méthode indirecte donnée par Bunsen :

Après précipitation par le chlorure de platine et réduction des chloroplatinates, on reprend par l'eau les chorures, on évapore et on pèse. Soit A leur poids. On précipite ensuite le chlore par l'azotate d'argent. Soient B le poids du chlorure d'argent obtenu, x le poids du chlorure de potassium, y celui du chlorure de rubidium, on a :

$$\frac{Ag + Cl}{K + Cl} = a \qquad \frac{Ag + Cl}{Rb + Cl} = b,$$

et

$$x = \frac{bA - B}{b - a} \qquad y = A -$$

d'où

$$x = 1,3601 \quad B - 1,6143 \ A.$$

Des méthodes analogues peuvent être employées toutes les fois que le rubidium est mélangé à un sel des autres métaux, par exemple au cœsium.

Toutefois, comme l'a fait remarquer Grandeau (*loc. cit.*), la formule précédente n'est pas applicable dans le cas où les valeurs de x et de y sont très différentes l'une de l'autre, ou pour de très petites valeurs de A.

CHAPITRE II

CŒSIUM

État naturel. — Kirchhoff et Bunsen ont proposé ce nom pour désigner le nouveau métal alcalin qu'ils venaient de découvrir dans les eaux de Dürkheim, dans le but de rappeler la réaction spectrale de cet élément, le mot *cæsius* servant à désigner le bleu de la partie supérieure du firmament (1). Les sels de cœsium donnent en effet deux magnifiques raies bleues, qui constituent pour ces composés un caractère qualitatif très sensible.

Bien que les réactions spectrales de ce métal aient été aperçues par les savants d'Heidelberg avant celles du rubidium, son étude est pourtant aujourd'hui moins complète, et c'est cette raison qui nous a déterminé à commencer par l'histoire de l'autre élément.

Cependant le cœsium se trouve répandu dans une multitude de roches et dans un grand nombre d'eaux minérales, mais en général en plus petite quantité que le rubidium, et, dans les quelques cas où il se rencontre en doses notables, le produit naturel qui le contient est trop rare pour se prêter à une exploitation commode. Nous ne trouvons donc ici aucune des circonstances favorables qui ont permis à Bunsen, Grandeau, et autres chimistes, qui ont complété l'étude de ces métaux, d'isoler plusieurs centaines de grammes de chlorure de rubidium; les résidus du traitement des salins de betterave ne fournissent pas de cœsium; la plupart des lépidolithes n'en contiennent que des traces. On est donc obligé, pour faire l'étude de ce corps, de mettre en œuvre les produits qui restent après l'extraction du rubidium, c'est-à-dire les chloroplatinates moins solubles que l'on obtient en quantité variable et toujours minime.

Il semble toutefois qu'on pourrait utiliser les eaux de Bourbonne-les-Bains qui, d'après Grandeau, contiennent 0gr,031 de chlorure de cœsium par litre. Il serait sans doute possible de leur appliquer un traitement analogue à ceux indiqués par Bunsen pour les eaux de Dürkheim, ou par Bœttger pour celles de Nauheim, qui sont beaucoup moins riches en cœsium. Peut-être, en examinant la constitution géologique des terrains traversés par ces eaux, trouverait-on des matières premières minérales plus faciles à utiliser. De même, on peut espérer que l'étude détaillée de la constitution chimique de certains végétaux y ferait découvrir des espèces capables d'accumuler le cœsium ; la propriété singulière que présente la betterave d'absorber les sels de rubidium dans des terrains où l'analyse la plus minutieuse ne permet d'en découvrir que des traces, ne doit pas être unique ; d'autres plantes pourraient avoir la faculté d'absorber de préférence les sels de cœsium. Les recherches que Grandeau avait annoncées dans cette voie ne paraissent pas avoir été poursuivies (2).

(1) D'après Aulu-Gelle (*Noct. Atticæ*, II, 26), le mot *cæsius* viendrait de *cælum;* on doit donc écrire *cæsium* et non *cœsium* ou *césium*, comme le font quelques auteurs.

(2) Voy. aussi Lucanus, *Landwirthsch. Versuchst.*, t. VII, p. 363 ; t. VIII, p. 128.

On a indiqué précédemment, en parlant du rubidium, quelques-unes des roches et des eaux minérales où le cœsium a pu être rencontré en même temps que l'autre métal. Il convient de donner ici la liste complète des substances qui contiennent du cœsium.

Parmi les minéraux, on doit citer en première ligne le pollux de l'île d'Elbe. Ce corps est un silicate double d'alumine et de cœsium, contenant, d'après Pisani (1):

Silice	44,03
Alumine	15,97
Oxyde de fer	0,68
Chaux	0,68
Oxyde de cœsium (traces de potasse)	34,07
Soude (traces de lithine)	3,88
Eau	2,40
	101,71

Ce minéral, précédemment décrit par Breithaupt, avait été analysé par Plattner. Mais ce savant avait attribué au potassium (dont l'équivalent est bien moindre que celui du cœsium) le chloroplatinate de cœsium qu'il obtenait; aussi son analyse était-elle incomplète, le total des corps dosés donnant seulement 92,75 (2).

Le pollux est un corps voisin comme forme et comme propriétés générales de l'analcime et de l'amphigène. Ses cristaux portent à la fois les faces du cube et celles du trapézoèdre.

Il contient, comme l'indique l'analyse, des quantités considérables de cœsium; malheureusement ce minéral est très rare. On le trouve à l'île d'Elbe, associé avec le béryl, la tourmaline, le quartz, et un silicate d'alumine et de lithine, le castor. Le pollux ne contient pas de rubidium.

Pisani, ayant recherché si d'autres minéraux de l'île d'Elbe contenaient du cœsium, n'en a trouvé que des traces dans la pétalite.

On citera encore :

Le lépidolithe de Rozena, qui ne contient que des traces de cœsium;

Le lépidolithe de Prague, un peu plus riche;

Le lépidolithe d'Amérique (Hébron, État du Maine), contenant 0,3 pour 100 de CsO et 0,24 pour 100 de RbO;

La triphyline;

Le mica de Zinnwald;

Les mélaphyres;

La pétalite;

La carnallite de Stassfurt,

L'alun de Vulcano.

La plupart de ces minéraux contiennent à la fois du cœsium et du rubidium.

Parmi les eaux minérales :

(1) *C. R.*, t. LVIII, p. 714.

(2) En reprenant ses chiffres, et en ayant soin de traduire en cœsium le métal alcalin, on arriverait à des nombres très voisins de ceux de Pisani.

Celles de Dürkheim (0gr,00017 de CsCl par litre). Kirchhoff et Bunsen ont dû traiter 44000 kilogrammes de ces eaux pour en retirer quelques grammes de chlorure ;

Theodorshall, près Kreutznach (1);

Frankenhausen (2);

Aussée (3);

Hall (4);

Nauheim (5), dont les eaux mères peuvent contenir 0,5 pour 100 de CsCl ;

Ems (6);

Vichy (7) et Mont-Dore;

Bourbonne-les-Bains (8) (0gr,031 de CsCl par litre);

Monte Catino, en Toscane (9);

Wheal Clifford, en Cornouailles (10) : 1 litre de cette eau contiendrait 0gr,0017 de chlorure de cœsium;

Les eaux de la mer et les varechs (11).

Le traitement des minéraux du cœsium a déjà été indiqué à propos du rubidium; le procédé d'extraction est le même jusqu'à la séparation de ces deux métaux.

Rappelons que cette séparation s'effectue en utilisant soit la différence de solubilité des chloroplatinates, des aluns, des tartrates, soit la précipitation du cœsium par le bichlorure d'étain ou les silicomolybdates solubles, soit enfin la solubilité du carbonate de cœsium dans l'alcool absolu.

ÉQUIVALENT DU CŒSIUM

Dans leur premier mémoire (juin 1861), Kirchhoff et Bunsen indiquent la méthode qu'ils ont suivie pour déterminer l'équivalent du cœsium. Elle est tout à fait analogue à celle qui a été décrite pour le rubidium.

Un poids connu de chlorure de cœsium était précipité par l'azotate d'argent; on pesait le chlorure d'argent. Le cœsium éliminé était de nouveau transformé en chloroplatinate, puis traité par l'hydrogène, et le nouveau chlorure précipité par l'azotate d'argent. Ce traitement répété six fois de suite a donné les résultats suivants :

(1) Kirchhoff et Bunsen, *loc. cit.*
(2) Kromayer, *Arch. Pharm.* (2), t. XCIV, p. 219.
(3) Schrœtter, *Wien. Acad. Ber.*, t. XLIV, p. 218.
(4) Redtenbacher, *Wien Acad. Ber.*, t. XLIV, p. 153.
(5) Bœttger, *Ann. Pharm.*, t. CXXVII, p. 368; t. CXXVIII, p. 240.
(6) Wartha, *J. prakt. Chem.*, t. XCIX, p. 90.
(7) Grandeau, *loc. cit.*
(8) *Ibid.* Il convient de rappeler ici que le dosage fait par Grandeau en 1861 avait donné 0gr,032, en calculant le poids de cœsium obtenu d'après l'équivalent 123 donné d'abord par Bunsen; le nombre précédent 0gr,031 est calculé d'après l'équivalent 133.
(9) Silvestri, *J. Pharm.* (3), t. XLV, p. 107.
(10) Miller, *Chem. News*, t. X, p. 181; Yorke, *J. chem. Soc.* (2), t. X, p. 273.
(11) Sonstadt, *Chem. News*, t. XXII, p. 25 et 44.

1°	100 parties de CsCl donnent.........	95,708	de AgCl.
2°	—	93,486	—
3°	—	91,280	—
4°	—	90,318	—
5°	—	90,320	—
6°	—	90,245	—

En calculant l'équivalent du cœsium d'après la moyenne des trois dernières expériences, on trouve :

123,31 123,31 123,44, moyenne 123,35 (1).

Ces déterminations avaient été faites sur une très petite quantité de matière (quelques grammes).

Deux ans plus tard, Johnson et Allen (2), ayant remarqué que le bitartrate de cœsium possédait une composition anormale en adoptant l'équivalent 123,35, reprirent ces déterminations. Ils avaient à leur disposition 30 grammes environ de bitartrate provenant du traitement des lépidolithes d'Amérique. Pour le purifier, le sel fut d'abord transformé en bitartrate, puis en chloroplatinate et en chlorure.

L'opération fut répétée plusieurs fois ; on eut soin, dans le dernier traitement, de ne précipiter qu'une très petite fraction à l'état de chloroplatinate. Le chlorure obtenu fut analysé par l'azotate d'argent. La moyenne de quatre déterminations donna le nombre 133,036.

Pendant que ces savants achevaient ces expériences, Bunsen en entreprenait de nouvelles dans le même but. La méthode de purification à laquelle il eut recours est fondée sur ce fait que le bitartrate de cœsium est inaltérable à l'air, comme le bitartrate de rubidium, tandis que le tartrate neutre de cœsium est très déliquescent. On commence par doser la petite quantité de rubidium contenu dans le chlorure débarrassé préalablement des autres métaux, et on le transforme en carbonate ; puis on y ajoute un peu plus d'acide tartrique qu'il n'en faut pour transformer le cœsium en tartrate neutre et le rubidium en bitartrate. On évapore et on obtient un mélange de tartrate neutre de cœsium, de bitartrate de rubidium et de bitartrate de cœsium. La masse est placée sur un filtre dans un entonnoir, dans une atmosphère humide. Le tartrate neutre de cœsium passe peu à peu à travers le filtre. On transforme cette dissolution en chlorure, qu'on purifie par plusieurs précipitations au moyen du chlorure de platine. Bunsen obtint avec ce produit, comme moyenne de quatre déterminations, le nombre 132,99.

Mercer (3), vers la même époque, a trouvé de la même manière 133,0.

Plus récemment, Godeffroy (4) a repris ces expériences. Il a obtenu 132,557 (5).

(1) Ag = 107,94 — Cl = 35,46.
(2) *Sill. Amer. J.* (2), t. XXXV, p. 94 ; *J. prakt. Chem.*, t. LXXXIX, p. 154.
(3) *Chem. News*, t. VIII, p. 18.
(4) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CLXXXI, p. 186.
(5) Ag = 107,94 — Cl = 35,46.

PRÉPARATION DU CŒSIUM

Ce métal n'a pu être isolé qu'en 1882 par Setterberg. Jusqu'alors les différentes tentatives faites dans ce but n'avaient conduit qu'à des résultats insuffisants.

Lorsqu'on électrolyse le chlorure fondu, en prenant comme électrode positive une tige de graphite, et comme électrode négative une tige de fer, on voit autour de la tige de fer de petites flammes dues probablement à la combustion des globules de cœsium. Cependant, en entourant l'électrode négative d'une enceinte remplie d'hydrogène, ce qui empêche cette combustion, on n'obtient pas de métal, sans doute à cause de la formation d'un sous-chlorure, comme il arrive pour le chlorure de rubidium. La matière bleue qui prend naissance au pôle négatif se dissout dans l'eau en dégageant de l'hydrogène.

En électrolysant une solution concentrée de chlorure de cœsium au moyen d'un courant puissant, et en employant le mercure comme électrode négative, on obtient, quoique plus difficilement que pour le rubidium, un amalgame cristallin, blanc d'argent. Cet amalgame, très altérable à l'air, est électro-positif en présence des chlorures des autres métaux alcalins ; le cœsium est donc le métal le plus électro-positif.

Lorsqu'on cherche à obtenir le cœsium par la réduction au rouge du carbonate en présence du charbon, on se trouve arrêté par la formation d'une poudre noire qui se produit en grande abondance, et empêche complètement d'isoler le métal. Ce corps noir est une combinaison d'oxyde de carbone, analogue sans doute à celles qui se produisent avec le potassium et le rubidium. La formation de ces composés qui diminue le rendement du potassium dans l'extraction de ce métal, a été indiquée plus haut comme une des difficultés principales que l'on rencontre dans la préparation du rubidium ; de là la nécessité de refroidir très vite les vapeurs à leur sortie de l'appareil. Dans le traitement du carbonate de cœsium, cette production est si rapide, qu'on ne peut isoler le métal par ce moyen ; même en refroidissant au moyen d'un mélange réfrigérant le tube en U servant à la condensation, Setterberg n'a pu obtenir de cœsium.

Cependant, à leur sortie de la cornue, les vapeurs contiennent ce métal, car si on les dirige immédiatement dans du mercure, celui-ci s'épaissit, et la masse obtenue présente avec l'eau la réaction de l'amalgame de cœsium, régénération de mercure et formation d'oxyde de cœsium dissous.

Le seul moyen qui permette d'obtenir ce métal consiste à électrolyser le cyanure de cœsium (1), mélangé de cyanure de baryum : ce qui le rend plus fusible. Les proportions les plus convenables sont 4 parties de cyanure de cœsium et 1 partie de cyanure de baryum. Le métal obtenu est blanc d'argent, très mou à la température ordinaire ; il agit sur l'eau comme le potassium en produisant une flamme. Il fond entre +26 et +27 degrés, en passant par l'état pâteux.

(1) Setterberg, *Ann. der Ch. u. Pharm.*, t. CCXI, p. 100.

Sa densité a été trouvée de 1,88 à +15 degrés. Il prend feu très facilement au contact de l'air.

OXYDES DE CŒSIUM

On ne connaît que le protoxyde hydraté CsO,HO. On l'obtient en précipitant le sulfate en dissolution bouillante par une quantité équivalente de baryte, filtrant, et évaporant rapidement dans un vase d'argent. Il reste une matière blanche, amorphe, qui fond au-dessous du rouge, et donne par refroidissement une masse cassante, non cristalline. Dans cet état cet oxyde contient un équivalent d'eau. Il attaque rapidement les vases de platine et de verre. Il est extrêmement déliquescent, s'échauffe fortement en se dissolvant dans l'eau. Il se dissout facilement dans l'alcool. C'est un corps très caustique.

CHLORURE DE CŒSIUM (CsCl)

On le prépare généralement par réduction à chaud du chloroplatinate dans un courant d'hydrogène. Il se produit aussi par dissolution du carbonate dans l'acide chlorhydrique étendu. Par évaporation des dissolutions on peut l'obtenir à l'état solide, soit en petits cubes anhydres, si la cristallisation est lente, soit en aigrettes analogues à celles que fournissent le sel ammoniac ou le chlorure de potassium, si l'évaporation est plus rapide. Toutefois Streng a annoncé que ces cristaux ne sont pas cubiques, mais rhomboédriques, et qu'ils présentent le plus souvent des faces fortement arrondies.

Ce sel est soluble dans l'eau et l'alcool.

Il fond au rouge naissant, se volatilise à une température plus élevée, plus facilement que le chlorure de potassium, et émet au rouge vif d'abondantes vapeurs blanches. Si l'on prolonge la fusion pendant quelques instants, le sel se décompose en partie et devient légèrement basique. Par refroidissement on obtient une masse blanche opaque.

Dans son premier mémoire, Bunsen avait annoncé que le chlorure de cœsium, après fusion, était déliquescent. Johnson et Allen, préparant ce corps dans le but de déterminer l'équivalent du métal, n'ont pas observé de déliquescence. Ce caractère a cependant été maintenu par Bunsen. Depuis, Godeffroy, dans son étude sur les chlorures doubles, a annoncé de nouveau que le chlorure de cœsium n'était nullement déliquescent ; ce savant a pu conserver pendant une année des échantillons de ce sel à l'air libre dans son laboratoire sans observer dans son aspect aucun changement. En présence de ces faits, il est permis de penser que, si le chlorure de cœsium fondu est déliquescent, il doit cette propriété à la formation d'une petite quantité d'hydrate d'oxyde, ce sel présentant toujours dans ces conditions une réaction alcaline, tandis que le chlorure cristallisé est inaltérable à l'air.

Bunsen avait d'abord trouvé au chlorure la composition suivante:

Cs % 77,67 Cl % 22,33,

d'où il avait déduit l'équivalent 123,35 pour le métal. Depuis, opérant sur un chlorure plus pur, il a publié des nombres un peu différents, qui concordent avec ceux que Johnson et Allen ont fait connaître, et qui ont été vérifiés depuis par Godeffroy.

Analyse.	Théorie.	Bunsen.	Johnson et Allen.	Godeffroy.
—	—	—	—	—
Cs (= 132,99).....	78,95	78,95	78,955	78,8865
Cl...	21,05	21,05	21,045	21,1135

d'où l'on déduit, comme on l'a expliqué plus haut, les équivalents :

132,99 133,03 132,557

Les particularités observées pendant l'électrolyse du chlorure de cœsium fondu font admettre l'existence d'un sous-chlorure qui n'a jamais été isolé. La masse bleue obtenue dans cette expérience se dissout dans l'eau en dégageant de l'hydrogène.

CHLOROPLATINATE DE CŒSIUM ($CsCl,PtCl^2$)

Tous les sels solubles de cœsium précipitent en jaune par le chlorure de platine. Ce caractère est très sensible pour ces sels, la solubilité du chloroplatinate de cœsium étant beaucoup moindre que celle des autres chloroplatinates alcalins, comme on l'a vu plus haut.

La couleur de ce précipité est un peu plus claire que celle du chloroplatinate de potassium. Examiné au microscope, il présente de petits octaèdres réguliers, transparents, jaune de miel.

Analyse.	Calculé.	Bunsen Trouvé.
—	—	—
Pt................	30,14	30,25
Cs (= 123,35)......	37,51	37,55
Cl................	32,35	32,20

CHLOROPLATINITE DE CŒSIUM (PtCl,CsCl)

Ce composé a été préparé par Godeffroy par réduction du chloroplatinate. Il se dépose par refroidissement de sa dissolution saturée en longs prismes clinorhombiques rouge foncé par transparence et jaune-verdâtre par réflexion;

ils sont inaltérables à l'air et insolubles dans l'alcool. 100 parties d'eau en dissolvent 3 parties, 4 à 20 degrés, et 12,1 à 100 degrés.

CHLORURE DOUBLE D'ÉTAIN ET DE CŒSIUM ($SnCl^2, 2CsCl$)

Cette combinaison a été décrite par Sharples et Stolba (*loc. cit.*), qui ont indiqué cette réaction comme un moyen de séparer le rubidium du cœsium, les sels de cœsium donnant avec les dissolutions chlorhydriques concentrées de bichlorure d'étain un précipité presque insoluble, tandis que les sels de rubidium restent en dissolution. Toutefois la réaction n'est sensible qu'en employant le chlorure de cœsium et le chlorure d'étain chlorhydrique très concentrés. Le précipité se dissout en effet lorsqu'on étend d'eau la liqueur, et peut être obtenu en cristaux octaédriques par évaporation. La densité de ce composé est 3,3308 à $+20^\circ,5$.

CHLORURE DOUBLE D'ANTIMOINE ET DE CŒSIUM ($SbCl^3, 6CsCl$)

Ce composé a été obtenu, comme la plupart des chlorures doubles dont il nous reste à parler, par Godeffroy (1), en précipitant le chlorure de cœsium par le chlorure d'antimoine en dissolution chlorhydrique concentrée. Le corps blanc, cristallin, qui se produit ainsi, est insoluble dans une dissolution concentrée d'acide chlornydrique, mais il se dissout dans une liqueur plus étendue et donne alors des cristaux tabulaires, durs, inaltérables à l'air. L'eau pure les décompose. La réaction du chlorure d'antimoine est encore plus sensible que celle du chlorure d'étain pour reconnaître le cœsium.

CHLORURES DOUBLES DE MANGANÈSE ET DE CŒSIUM

On en a préparé plusieurs.

En mélangeant des solutions concentrées de chlorure de cœsium et de chlorure de manganèse en présence d'acide chlorhydrique, on obtient un précipité dont la formule est $MnCl, 2CsCl$.

Ce corps se dissout comme les précédents dans l'acide chlorhydrique étendu; il se dissout également dans l'eau, et l'évaporation de sa dissolution aqueuse donne des cristaux rouge pâle, dont la formule est $MnCl, 2CsCl, 6HO$.

Si l'on évapore lentement les eaux mères du précipité primitif, chargées d'acide chlorhydrique, on obtient de petits cristaux rougeâtres, clinorhombiques, qui répondent à la formule $2(MnCl, CsCl), 5HO$.

(1) *Arch. Pharm.* (3), t. XII, 47, et *Berichte*, 1875, p. 9.

AUTRES CHLORURES DOUBLES DE CŒSIUM

Godeffroy et Zwick ont obtenu, par des procédés analogues aux précédents, des précipités cristallins, insolubles dans l'acide chlorhydrique concentré, solubles dans l'eau et l'acide chlorhydrique étendu, qui répondent aux formules suivantes :

$BiCl^3,6CsCl$, précipité blanc.
$CdCl,CsCl$.
$ZnCl,CsCl$, précipité blanc, déjà signalé par Sharples et Stolba.
$Fe^2Cl^3,3CsCl$, précipité rouge-orangé.
$CuCl,CsCl$, précipité rouge.
$HgCl,CsCl$.
$NiCl,CsCl$, précipité jaune.

CHLOROAURATE DE CŒSIUM ($AuCl^3,CsCl$)

Ce sel, obtenu par précipitation du chlorure par le chlorure d'or, se présente en petites aiguilles d'un jaune rougeâtre, moins solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther que le chloroaurate de rubidium.

CHLOROPALLADITE DE CŒSIUM ($PdCl,CsCl$)

Ce composé se présente sous la forme d'un précipité jaune, qui cristallise dans l'eau froide en aiguilles rouge-brun, groupées en faisceaux. L'eau bouillante le décompose.

Le bromure et l'iodure de cœsium n'ont pas été décrits.

CYANURE DE CŒSIUM

Setterberg recommande pour préparer ce corps de faire passer un courant d'acide cyanhydrique sec dans une dissolution alcoolique d'hydrate d'oxyde de cœsium. Le corps obtenu est pulvérulent, blanc, difficilement fusible ; mélangé au cyanure de baryum, il a permis à Setterberg d'isoler le cœsium.

CARBONATE DE CŒSIUM (CsO,CO^2)

On le prépare comme le sel correspondant de rubidium, en traitant par l'eau de baryte une dissolution bouillante de sulfate de cœsium, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On filtre, on évapore à siccité le liquide alcalin en pré-

sence du carbonate d'ammoniaque, on sépare en reprenant par l'eau et filtrant la petite quantité de carbonate de baryte qui s'est formée. La dissolution évaporée donne des cristaux qui paraissent être du carbonate de cœsium hydraté, mais leur forme n'est pas nette, et ils sont très déliquescents. Ces cristaux chauffés fondent dans leur eau de cristallisation, puis deviennent anhydres, et laissent après refroidissement une masse blanche, sablonneuse, friable, qui absorbe très rapidement l'humidité de l'air.

Le carbonate anhydre fond au rouge et paraît ne pas perdre d'acide carbonique à une température plus élevée. Il est soluble dans l'alcool, ce qui le distingue de tous les autres carbonates alcalins; on se sert quelquefois de cette propriété pour la séparation du métal.

A 19 degrés, 100 parties d'alcool dissolvent 11,1 parties de carbonate; à l'ébullition, 100 parties d'alcool en dissolvent 20,1 parties.

Lorsqu'on refroidit rapidement les dissolutions alcooliques de carbonate, on obtient de petits cristaux granuleux et confus.

Les dissolutions de ce sel ont une forte réaction alcaline.

Analyse.	Calculé.	Bunsen Trouvé.
CsO	85,65	85,86
CO^2	14,35	14,14

BICARBONATE DE CŒSIUM ($CsO,2CO^2,HO$)

Bunsen obtient ce composé en abandonnant pendant plusieurs jours une dissolution de carbonate neutre dans une atmosphère d'acide carbonique. Cette dissolution est ensuite placée sous une cloche en présence d'acide sulfurique. Peu à peu de gros cristaux se déposent; ils sont prismatiques, striés, groupés confusément, inaltérables à l'air. Leur réaction est faiblement alcaline. Leur dissolution dégage de l'acide carbonique à l'ébullition.

L'analyse a été faite, comme pour le bicarbonate de rubidium, en faisant absorber de l'acide carbonique à un poids connu du carbonate neutre, et évaluant l'augmentation de poids. On a trouvé ainsi :

CsO % 71,56,

au lieu de 71,25 qu'exigerait la formule $CsO,2CO^2,HO$.

SULFATE ACIDE DE CŒSIUM ($CsO,2SO^3$)

On le prépare en traitant le carbonate par un léger excès d'acide sulfurique; le produit de la réaction est chauffé progressivement; il dégage de l'acide sulfurique, et à une température inférieure au rouge présente l'aspect d'un liquide limpide, qui par refroidissement se prend en une masse transparente. Ce corps

se dissout dans l'eau, et peut être obtenu par évaporation sous la forme de prismes orthorhombiques courts, tronqués à angle droit sur les extrémités, et présentant des troncatures tangentes sur les arêtes latérales. Bunsen a trouvé pour le rapport des axes 1 : 1,38, mais les cristaux étaient trop mal formés et trop petits pour se prêter facilement à des mesures d'angles.

La saveur de ce sel est très acide, ainsi que sa réaction au tournesol. Il est inaltérable à l'air.

Au-dessus du rouge, il se boursoufle en dégageant d'abondantes vapeurs d'acide sulfurique anhydre; il reste du sulfate neutre, qui ne redevient liquide qu'à une température plus élevée.

SULFATE NEUTRE DE CŒSIUM (CsO,SO^3)

Ce corps peut être obtenu par calcination du bisulfate. La masse, dissoute dans l'eau et abandonnée à une évaporation lente, laisse déposer de petits cristaux durs, composés de prismes courts et aplatis, rayonnés ou groupés en faisceaux.

Ces cristaux sont anhydres, inaltérables à l'air, insolubles dans l'alcool.

100 parties d'eau à 12 degrés dissolvent 158,7 parties de ce sel.

Il est donc vingt fois plus soluble que le sulfate de potasse.

Analyse.	Calculé.	Bunsen Trouvé.
CsO	76,66	76,85
SO^3	23,34	23,15

ALUN DE CŒSIUM ($CsO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO$)

Ce sel est souvent obtenu, comme on l'a vu plus haut, dans le traitement des minerais de cœsium. Ses cristaux appartiennent au système régulier. Ce sont des octaèdres ou des dodécaèdres pentagonaux. Sa solubilité a déjà été indiquée à 17 degrés. Elle a été déterminée à plusieurs reprises, et récemment par Setterberg, qui a donné les nombres suivants :

	A 0°	10°	17°	25°	35°	50°	65°	80°
100 parties d'eau dissolvent.....	0,19	0,29	0,38	0,49	0,69	1,24	2,38	5,29

On avait trouvé précédemment des nombres un peu plus forts, sans doute à cause d'une purification moins complète. L'alun de cœsium est en effet le moins soluble des aluns des métaux alcalins.

AUTRES SULFATES DOUBLES DE CŒSIUM

Kirchhoff et Bunsen ont indiqué l'existence de plusieurs sels doubles formés par le sulfate de cœsium et les sulfates de nickel, de cobalt, de magnésie. Ils

sont isomorphes avec les sels de potassium et de rubidium correspondants, et contiennent 6 équivalents d'eau. Leurs cristaux sont très nets et clinorhombiques.

SÉLÉNITE NEUTRE DE CŒSIUM ($CsO,SeO^2,3HO$)

Petits cristaux prismatiques très déliquescents.

SÉLÉNITE ACIDE DE CŒSIUM (CsO,SeO^2+SeO^2,HO)

Petits cristaux tabulaires, moins déliquescents que le sel neutre.

SÉLÉNITE ACIDE DE CŒSIUM (CsO,SeO^2+3SeO^2,HO)

Gros cristaux, inaltérables à l'air.

AZOTATE DE CŒSIUM (CsO,AzO^5)

On prépare l'azotate en traitant le carbonate par l'acide azotique. Les dissolutions de ce sel donnent par évaporation rapide de longs prismes aigus et cannelés, et par une évaporation lente, vers 14 degrés, des cristaux présentant les formes d'une double pyramide hexagonale portant les faces du prisme.

Bunsen a déterminé les angles de ces cristaux qui sont isomorphes avec l'azotate de rubidium (voy. fig. 3), l'azotate de potasse et l'azotate de soude.

Chauffés, ils fondent au-dessous du rouge en un liquide mobile qui se décompose à une température plus élevée en dégageant de l'oxygène.

Le résidu contient du nitrite de cœsium, qui se transforme peu à peu en hydrate d'oxyde.

Ce sel est très peu soluble dans l'alcool.

100 parties d'eau en dissolvent 10,58 parties à $+3^{\circ},2$.

Analyse	Calculé.	Trouvé.
CsO..	70,87	70,80
AzO^5.............	29,13	29,20

SILICOTUNGSTATE DE CŒSIUM ($4CsO,SiO^2,12TuO^3$)

Ce composé a été préparé par Godeffroy (1) en mélangeant des dissolutions

(1) *Berichte*, t. IX, p. 1363.

aqueuses de chlorure de cœsium et d'acide silicotungstique. On obtient ainsi un précipité blanc, cristallin, qui a été analysé après avoir été desséché à 100 degrés.

1 partie de ce sel se dissout à 20 degrés dans 20000 parties d'eau.
1 — 100 — 200 —

Il est insoluble dans l'alcool et l'acide chlorhydrique étendu, un peu soluble dans l'ammoniaque.

L'analyse a été faite comme pour le sel correspondant du rubidium :

	Calculé.	Trouvé.
	—	—
4 CsO............	28,11	28,34
$SiO^2, 12\,TuO^3$.......	71,63	71,66

FLUOSILICATE DE CŒSIUM (1)

Précipité amorphe obtenu comme le sel de potassium ; il devient peu à peu cristallin. Sa solution bouillante le laisse déposer en petits cubo-octaèdres. Il est insoluble dans l'alcool, plus soluble dans l'eau que les fluosilicates de potassium et de rubidium.

1 partie de sel se dissout dans 166 parties d'eau froide.

SILICOMOLYBDATE DE CŒSIUM. — PHOSPHOMOLYBDATE DE CŒSIUM

Ces deux combinaisons ont été obtenues à l'état de précipités, en mélangeant des dissolutions de chlorure de cœsium et d'un sel soluble des acides phospho- ou silicomolybdique, par Debray (2) et Parmentier (*loc. cit.*).

On a préparé également le *tartrate acide de cœsium* dont on a indiqué l'existence à propos de la séparation du cœsium et du rubidium (3). Ce corps est inaltérable à l'air, tandis que le tartrate neutre est déliquescent.

Les autres sels de cœsium n'ont pas encore été isolés.

Analyse.

1° *Caractères qualitatifs.* — On peut toujours, par l'emploi des méthodes générales, séparer les métaux alcalins des autres éléments et du lithium. Pour reconnaître le cœsium dans un mélange pouvant contenir tous les autres métaux alcalins, on peut se servir des procédés indiqués à propos du rubidium, c'est-à-dire les précipitations par le chlorure de platine, les acides perchlorique et hydrofluosilicique et plus particulièrement des suivants :

(1) Preis, *J. prakt. Chem.*, t. CIII, p. 419.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. X, p. 369.
(3) V. Allen, *Sillim. Amer. Jour.* (2), t. XXXIV, p. 367, et Cooke, *ibid.* (2), t. XXXVII, p. 70.

a. La précipitation à l'état de bitartrate;

b. A l'état de chlorure double d'étain et de cœsium;

c. A l'état de chlorure double d'antimoine et de cœsium : cette dernière réaction est plus sensible que la précédente;

d. A l'état de silicomolybdate;

e. A l'état de silicotungstate : ce caractère est très sensible, 100 parties d'eau dissolvant seulement 0,005 de silicotungstate de cæsium.

f. Au point de vue qualitatif, la méthode la plus rapide comme la plus sensible est l'analyse spectrale; c'est cette réaction qui a permis à Bunsen et Kirchhoff de découvrir le métal.

Lorsqu'on introduit dans une flamme une goutte d'une dissolution d'un se de cœsium, on remarque une coloration violette, comme avec les sels de potasse; mais c'est un violet plus rouge. Au spectroscope, une observation même grossière permet de reconnaître les deux raies bleues très brillantes et tout à fait caractéristiques dont les longueurs d'onde sont indiquées par les nombres :

456...........	très forte.
459,7..........	forte.

Elles sont situées très près de la raie bleue du strontium, mais sont beaucoup plus vives.

On trouve encore deux autres raies situées à 600,7 et 621,9, moins caractéristiques.

Une observation plus minutieuse a permis à Johnson et Allen de déterminer la position de plusieurs autres raies jaunes et vertes.

Enfin Lecoq de Boisbaudran a donné le spectre complet du cœsium dans son traité des *Spectres lumineux*, auquel est emprunté le dessin joint à cet article.

Les positions des raies accessoires du spectre du cœsium sont déterminées par les longueurs d'onde suivantes :

672,3 585,0 566,2 563,7 550,1 546,4

d'autres raies plus difficiles à mesurer à

697,5 660,2 646,5 636,1 557,2 541,0 534,5 531,0 525,?

En outre, on remarque un léger éclairage du fond, de la raie 585 à l'extrémité des deux raies bleues principales.

D'après Bunsen, il suffit de 0gr,00005 de chlorure de cœsium pour observer les deux raies bleues. La réaction spectrale du cœsium est donc encore plus sensible que celle du rubidium.

2° *Séparation.* — La séparation du cœsium et des autres métaux alcalins, et particulièrement du cœsium et du rubidium, a fait l'objet de longs développements à propos de l'extraction de ces métaux de leurs minerais, où ils sont presque toujours associés.

Les procédés les plus commodes paraissent être ceux qui reposent sur l'emploi des acides silicomolybdique ou silicotungstique, ou sur la précipitation à l'état de chlorure double d'antimoine et de cœsium.

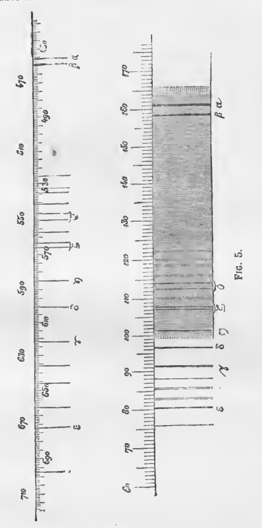


Fig. 5.

3° *Dosage.* — On a décrit, à propos du rubidium, une méthode qui permet de faire l'analyse indirecte du rubidium et du cœsium dans un mélange qui ne contient que ces deux métaux.

Les recherches de Godeffroy sur les silicotungstates de ces métaux permettent d'isoler le cœsium à l'état de silicotungstate ; le précipité est recueilli sur un filtre, lavé à l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à ce que les liqueurs ne contiennent plus de rubidium, séché à 100 degrés et pesé. On peut déduire le poids du cœsium de celui du silicotungstate, ou bien reprendre ce sel par le nitrate mercureux, et précipiter le cœsium dissous par le chlorure de platine.

APPENDICE

Une remarque importante a été faite par Godeffroy (1) sur la solubilité relative des sels simples et des sels doubles du cœsium et du rubidium et des autres métaux alcalins. Elle est déduite de l'examen du tableau suivant qui résume ces solubilités à diverses températures :

(La solubilité de chaque sel est donnée dans 100 parties d'eau.)

1° *Sels simples :*

		A 0°	1°	5°	7°	9°	10°	15°,75	20°
Chlorures.	Cs.	très soluble.							
	Rb (Bunsen)	»	76,38	»	82,89	»	»	»	»
	K (G.-J. Mulder)...	28,5	»	»	»	»	32,0	»	»
	Na (Poggiale).....	35,52	»	35,53	»	35,74	»	»	»
	Li (Kremers)......	63,7	»	»	»	»	»	»	80,7
	Am (G.-J. Mulder)..	»	»	»	»	»	»	36,7	»

		A 0°	5°	16°	20°	34°
Bromures.	Rb (Reissig)......	»	98	104,8	»	»
	K (Kremers)......	53,48	»	»	64,52	»
	Na (Kremers)	77,5	»	»	88,4	»
	Li (Kremers)......	143	»	»	»	196

		A 0°	5°	6°,9	10°	17°,4	19°	20°
Iodures.	Rb (Reissig)	»	»	137,5	»	152,0	»	»
	K (Gerardin)	127,9	132,1	»	136,1	»	»	142,2
	Na (Kremers)	158,7	»	»	»	»	»	178,6
	Li (Kremers)......	151,0	»	»	»	»	164	»

		A 0°	3°,2	5°	10°	20°
Nitrates.	Cs (Bunsen).......	»	10,58	»	»	»
	Rb (Bunsen)......	20,1	»	»	435,0	»
	K (Gay-Lussac)....	13,0	»	17,1	21,1	31,2
	Na (G.-J. Mulder)..	72,9	»	»	80,8	87,5
	Li (Kremers)......	48,3	»	»	»	75,7
	Am (T. Harris)....	»	»	»	185,2	»

		A 0°	4°,7	13°	13°,32	18°,2	19°	20°	24°,4
Chlorates.	Rb (Reissig)......	»	2,8	3,9	»	4,9	5,1	»	»
	K (Gay-Lussac)....	3,33	»	»	5,62	»	»	»	8,44
	Na (Kremers)	81,9	»	»	»	»	»	99,0	»

		A — 2°	0°	5°	10°
Sulfates.	Cs (Bunsen).......	158,7	»	»	»
	Rb (Bunsen)	»	»	»	42,4
	K (G.-J. Mulder)...	»	8,36	9,1	9,7

		A 25°	100°
Tartrates.	Cs (Bunsen).......	9,71	98,4
	Rb (Bunsen)......	1,19	11,9
	K (Bunsen).......	1,12	1,12

(1) *Berichte*, 1876, p. 1793.

2° *Sels doubles :*

		A 0°	10°	20°	100°
Chloroplatinates.	Cs (Bunsen).......	0,024	0,05	0,079	0,377
	Rb (Bunsen)......	0,184	0,154	0,141	0,634
	K (Bunsen).......	0,740	0,900	1,12	1,16

		A 20°	100°
Chloroplatinites.	Cs (Godeffroy)...	3,4	12,1
	K (Magnus)......	très soluble.	

		A 17°	100°
Aluns (1).	Cs (Redtenbacher).	0,62	»
	Rb (Redtenbacher).	2,27	à peu près la même.
	K (Redtenbacher)..	13,5	Id.

		A 20°	100°
Silicotungstates.	Cs (Godeffroy).....	0,005	0,52
	Rb (Godeffroy)....	0,69	5,06
	K...............	très soluble.	

		A 20°	100°
Fluoborates.	Cs (Godeffroy),....	0,92	0,04
	Rb (Godeffroy)....	0,55	1,0
	K (Stolba)........	1,43	»

Il suit de là qu'en général les sels simples de cœsium et de rubidium sont plus solubles que les sels correspondants des autres métaux alcalins, tandis que les sels doubles sont, au contraire, moins solubles.

D'ailleurs ces différences de solubilité sont souvent utilisées pour séparer ces métaux, comme on l'a vu dans les pages précédentes.

BIBLIOGRAPHIE

ALLEN. — *Sill. Amer. J.* (2), XXXIV, 367, et *J. B.*, 1862, 118 et 122.
BARTH. — *Wien. Acad. Ber.*, LIII (2), 69, et *J. B.*, 1866, 992.
BLAKE. — *Sill. Amer. J.* (2), XXXIII, 274, et *J. B.*, 1862, 762
BÖTTGER. — *Annalen Pharm.*, CXXVII, 368; CXXVIII, 240.
BÖTTGER. — *J. prack. Chem.*, XCI, 126.
BUNSEN. — *Chem. News*, 1861, 163, et *J. B.*, 1861, 1032.
BUNSEN. — *Ann. Chem. Ph.*, CXXII, 348, et *J. B.*, 1862, 118 et 586.
BUNSEN. — *Ann. Chem. Ph.*, CXXV, 367, et *J. B.*, 1863, 185.
BUNSEN. — *J. prack. Chem.*, LXXXV, 113, et *J. B.*, 1862, 811.
BUNSEN. — *Ann. der Phys. Chem.*, CXIX, 1.
BUNSEN. — *Ann. der Phys. Chem.*, CXII, 347.
CARIUS. — *Ann. Pharm.*, CXXXVII, 106, et *J. B.*, 1866, 987.
COSSA. — *Acad. dei Lincei S.*, 3, 2, et *Ber.*, 1878, 811.
DEBRAY. — *Bull. Soc. chim.* (2), X, 369.
DITTE. — *Comptes rendus*, LXXXIX, 579.
ENGELBACH. — *Annalen Pharm.*, CXXXV, 126, et *J. B.*, 1865, 169.
ERDMANN. — *J. prack. Chem.*, LXXXVI, 254-377-448, et *J. B.*, 1862, 120-734-767.
FEHLING. — *J. B.*, 1867, 1035.

(1) Setterberg a donné depuis des nombres un peu différents :

	A 0°	17°	35°	65°	80°
Alun de rubidium....	0,71	1,42	2,67	9,63	21,60
Alun de cœsium......	0,19	0,38	0,69	2,38	5,29

FRESENIUS. — J. prack. Chem., XC, 36, et XCII, 38, et J. B., 1863, 1886, et 1864, 887.
FRESENIUS. — J. prack. Chem., XCVII, 1, et J. B., 1866, 990.
FRESENIUS. — J. prack. Chem., CIII, 321-425, et J. B., 1867, 1034.
GODEFFROY. — Arch. Pharm. (3), IX, 343, et Berichte, 1874, 375.
GODEFFROY. — Arch. Pharm. (3), XII, 47, et Berichte, 1875, 9.
GODEFFROY. — Annal. der Chem. u. Pharm., CLXXXI, 176.
GODEFFROY. — Berichte, 1876, 1365 et 1793.
GODEFFROY. — Arch. pharm., janvier, 1878, et Berichte, 1878, 237.
GRANDEAU. — Ann. Chim. Phys., LXVII, 155.
HEINTZ. — Ann. der Chem. u. Pharm, CXXXIV, 129 et J. B., 1865, 169.
HEINTZ. — J. prackt. Chem., LXXXVII, 310, et J. B., 1862, 121.
HOFMANN. — Report by the Juries, 1863, 85.
JOHNSON et ALLEN. — Sill. Amer. J., XXXV, 94, et Rép. chim. pure, V, 550
JOHNSON. — Sill. Amer. J., XXXVI, 414, et J. B., 1863, 188.
KIRCHHOFF et BUNSEN. — Ann. Phys. u. Chem., CX, 161; CXIII, 337; CXIX, 1; Ann. Phys Chim. (3), LXII, 478; (3), LXIV, 259; (3), LXIX, 234.
KROMAYER. — Arch. Pharm. (2), XCIV, 219, et J. B., 1863, 890.
LASPEYRES. — Ann. Chem. Pharm., CXXXIV, 349, et J. B., 1865, 168; CXXXVIII, 126, et J B., 1866, 150.
LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Bull. Soc. chim., 1872, XVII, 551.
LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Spectres lumineux, 1874.
LEFÈBRE. — Comptes rendus, LV, 430.
LEFORT. — J. pharm. (3), XLIV, 276.
LOUGUININE. — Ann. Chem. Pharm., CXXI, 123, et Ann. Phys. Chim., LXIV, 274.
LUCANUS. — Landwirthschafte Versuch., VII, 363, et VIII, 128.
MEREER. — Chem. News., VIII, 18.
MILLER. — Chem. News., X, 181, et J. B., 1864, 892.
MULLER ERSBACB. — Berichte, 1880, 168.
NILSON. — Berichte, 1878, 879
PARMENTIER. — Thèse de Paris, juin 1882.
PETERSON. — Dingler's Polyt. J., CCXXIV, 176, et Bull. Soc. chim., XXVIII, 417.
PFEIFFER. — Arch. Pharm. (2), CL, 97, et Chem. Centr., 1872, 516.
PICCARD. — J. f. prackt. Chem., LXXXVI, 449, et J. B., 1862, 123.
PISANI. — Comptes rendus, LVIII, 714.
PREIS. — J. prackt. Chem., CIII, 419.
REDTENBACHER. — Wien. Acad. Ber., XLIV, 153, et J. B., 1861, 182.
REDTENBACHER. — J. prackt. Chem., XCIV, 442, et J. B., 1865, 704.
REISSIG. — Ann. Chem. Pharm., CXXVII, 33, et Bull. Soc. chim., VI, 130.
SCHMIDT. — Peter. Acad. Bull., IX, 315, et J. B. 1865, 940; XII, 1, et J. B., 1867, 1042.
SCHROTTER. — Wien. Acad. Ber., XLIV, 218, et J. B., 1861, 181; L, 268, et J. B., 1864, 186
SCHULTZ. — Zeitschr. Chem. (2), V, 531, et J. B., 1869, 229.
SETTERBERG. — Ann. Chem. Pharm., CCXI, 100, et Berichte, 1882, 526.
SHARPLES. — Sill. Amer. J., XLVII, 178, et Zeitschr. Chem. (2), V, 407.
SHARPLES. — Sill. Amer. J., XLVIII, 78, et Bull. Soc. chim., XII, 236.
SILVESTRI. — J. Pharm. (3), XLV, 107.
SMITH. — Sill. Amer. J., XLIX, 335, et Chem. Centr., 1870, 376.
SONSTADT. — Chem. News. XXII, 25, et J. B., 1870, 307.
STOLBA. — J. prackt. Chem., XCIX, 49, et J. B., 1866, 151.
STOLBA. — Dingl. Polyt. J., CXCVII, 336; CXCVIII, 225, et J. B., 1870, 307.
THANN. — Ann. Chem. Pharm. Suppl., II, 84, et J. B., 1862, 118.
TIEFTRUNK. — Zeitschr, ges. Naturw., XIX, 157, et J. B., 1862, 811.
TOPSOE et CHRISTIANSEN. — Vidensk. Selsk. Skr. (5), IX, 662.
ULLIK. — Wien. Acad. Ber., XLVIII, 271, et J. B., 1863, 891.
WARTBA. — J. prackt. Chem., XCIX, 90, et J. B., 1866, 991.
YORKE. — J. chem. Soc. (2), X, 273, et Bull. Soc. chim., XVIII, 220.

Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.

ADDITIONS

L'article précédent ayant été imprimé en 1883 et n'ayant pu être publié à cette époque, il a paru nécessaire d'y ajouter un supplément destiné à le compléter. L'histoire des deux métaux qui nous occupent est nouvelle et présente encore bien des lacunes. Pendant cet intervalle de près de cinq années un certain nombre de travaux ont été publiés qui ont développé plusieurs parties encore inexplorées de la chimie du rubidium et du cœsium. On s'est uniquement préoccupé dans ce supplément de résumer les plus importantes de ces expériences nouvelles.

CHLORURE DE RUBIDIUM.

On sait, depuis les travaux de Mitscherlich, que le chlorure de cuivre CuCl se combine avec les chlorures de potassium et d'ammonium pour donner des composés KCl,CuCl,2HO et AzH^4Cl,CuCl,2HO. Wyrouboff (1) a montré que le chlorure de cuivre se combine aussi avec le chlorure de rubidium et donne un composé RbCl,CuCl,2HO, isomorphe avec les précédents. Ce sel double est quadratique, avec des mâcles $b^{1/2}$ fréquentes. Sa densité est 2,895.

CHLOROAURATES DE RUBIDIUM ET DE CŒSIUM.

Rosenbladt (2) a fait l'étude de ces deux composés qu'on obtient comme les autres chloroaurates alcalins par l'union des deux chlorures. Ces deux sels doubles ont pour formules :

$$Au^2Cl^3,RbCl \quad \text{et} \quad Au^2Cl^3,CsCl.$$

Ils sont isomorphes et clinorhombiques. Le sel de rubidium est assez soluble dans l'alcool à 95 degrés, tandis que celui du cœsium y est très peu soluble et s'altère au contact de ce liquide en laissant déposer de l'or.

On a déterminé la solubilité de ces chloroaurates dans l'eau à diverses températures, en opérant sur des sels bien purifiés et séchés dans le vide sec, puis dans une étuve à 100 degrés, et l'on a comparé les nombres obtenus à ceux fournis par les chloroaurates de sodium, de lithium et de potassium. Voici les nombres obtenus par Rosenbladt :

	10°	30°	50°	80°	100°
$NaAu^2Cl^4$.......	58,2	64,0	77,5	»	»
$LiAu^2Cl^4$.......	53,1	62,5	72,0	85,7	»
KAu^2Cl^4........	27,7	48,7	70,0	»	»
$RbAu^2Cl^4$.......	4,6	13,4	22,2	35,3	44,2
$CsAu^2Cl^4$..... ..	0,5	1,7	5,4	16,3	27,5

(1) *Bull. Soc. minér.*, t. X, p. 125 et *Bull. Soc. chim.* (1887), t. XLVIII, p. 131
(2) *Berichte*, t. XIX, p. 2535 et *Bull. Soc. chim.*, t. XLVIII, p. 115.

A l'exception du sel de lithium, les solubilités sont en raison inverse des équivalents.

FLUORURE DE RUBIDIUM.

Dans ses recherches sur l'uranium (1), Ditte a fait connaître deux nouvelles combinaisons du fluorure de rubidium.

En fondant ensemble du fluorure de rubidium et de l'oxyde vert d'uranium U^3O^4 et ayant soin d'ajouter un peu de carbonate de rubidium pour que la masse soit alcaline, on obtient de beaux cristaux orangés, insolubles dans l'eau.

Analyse :

	Calculé pour $U^2O^2Fl,2RbFl$.	Trouvé.
	—	—
RbFl	57,54	57,55
Uranium	32,87	33,00
Oxygène	4,38	4,25
Fluor	5,21	5,20
	100,00	100,00

En opérant avec le fluorure acide de rubidium, la masse reprise par l'eau donne par évaporation des cristaux jaunes en tout semblables au composé analogue formé par le fluorure acide de potassium, et dont la formule est :

$$U^2OF^2,2RbFl,6HO.$$

En chauffant au rouge l'oxyde U^3O^4 avec du chlorure de rubidium, Ditte a encore obtenu, en reprenant par l'eau, des cristaux jaune verdâtre.

Analyse :

	Calculé pour U^2O^3,RbO.	Trouvé.
	—	—
U^2O^3	60,63	60,39
RbO	39,37	39,61
	100,00	100,00

SULFATES ACIDES DE RUBIDIUM ET DE CŒSIUM.

Weber (2) a signalé l'existence et indiqué le mode de préparation de toute une série de sulfates acides qu'il a nommé *octosulfates*. On les obtient en chauffant en tubes scellés les sulfates neutres avec de l'anhydride sulfurique pur et en excès; le mélange est chauffé au bain-marie. Lorsqu'on opère avec le sulfate de rubidium, il se forme deux couches dans le tube un peu au-dessous de

(1) *Ann. phys. chim.* (6), t. I, p. 345.
(2) *Berichte*, t. XVII, p. 2497 et *Bull. Soc. chim.*, t. XLIV, p. 201.

100 degrés; la couche supérieure est de l'ac de sulfurique anhydre; la couche inférieure abandonne pendant le refroidissement des cristaux prismatiques qui paraissent orthorhombiques et ont pour formule :

$$RbO,SO^3 + 7SO^3.$$

On obtient de la même manière l'octosulfate de cœsium :

$$CsO,SO^3 + 7SO^3.$$

Il est plus fusible que le sel de rubidium.

SULFATE DOUBLE DE RUBIDIUM ET DE CHAUX.

D'après Ditte (1), lorsqu'on mélange du gypse en poudre fine avec une dissolution concentrée et froide de sulfate de rubidium, la liqueur se prend en masse par suite de la formation d'un sel double en aiguilles transparentes groupées en étoiles et fusibles au rouge. Ce sel est décomposé par l'eau qui dissout le sulfate de rubidium et laisse le sulfate de chaux en grande partie insoluble.

Analyse :

	Calculé pour $3SO^3,2CaO,RbO,3HO$.	Trouvé.
SO^3	40,40	40,50
CaO	18,81	18,75
RbO	31,70	31,50
HO	9,09	9,25
	100,00	100,00

On peut écrire la formule de ce sel de la manière suivante :

$$2(CaO,SO^3) + RbO,SO^3 + 3HO.$$

Le sulfate de rubidium se combine de la même manière avec le sulfate de plomb. Ces sels doubles sont analogues à ceux que donne le sulfate de potasse dans les mêmes conditions.

SULFATE DOUBLE DE RUBIDIUM ET DE LITHIUM.

Wyrouboff (2) a fait connaître un sulfate double anhydre dont la formule est:

$$LiO,SO^3 + RbO,SO.$$

Les sulfates de potassium, de sodium, d'ammonium, ont, comme celui de

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 260.
(2) *Bull. Soc. minér.*, t. V, p. 35, 1882 et *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 630.

rubidium, la propriété de s'unir au sulfate de lithine. Ces sels sont hexagonaux ou orthorhombiques, très voisins du prisme hexagonal. Wyrouboff en a fait une étude cristallographique très complète.

AZOTITE DOUBLE DE RUBIDIUM ET DE COBALT. — AZOTITE DOUBLE DE CŒSIUM ET DE COBALT.

Rosenbladt (1) a étudié les azotites doubles qui sont analogues à l'azotite de potassium et de cobalt. On les prépare de la manière suivante :

On dissout parties égales d'azotate de cobalt et d'acétate de soude dans quinze parties d'eau ; on fait bouillir, on filtre et après refroidissement, on ajoute 20 pour 100 d'acide acétique, puis, goutte à goutte, une solution concentrée d'azotite de sodium jusqu'à coloration orange. On laisse reposer quelque temps pour laisser déposer le sel double de sodium et l'on filtre. Puis on introduit soit un sel de rubidium, soit un sel de cœsium ; en agitant, la liqueur se trouble, et finalement on recueille un précipité jaune-citron, qui, après dessiccation à 100 degrés, répond à la formule :

$$3(RbO,AzO^3) + 2(CoO,AzO^3) + 2HO,$$
$$\text{ou}\quad 3(CsO,AzO^3) + 2(CoO,AzO^3) + 2HO.$$

Pour obtenir une composition constante, il faut maintenir en excès le sel de cobalt. Les précipités sont deux fois moins solubles que les chloroplatinates correspondants. L'auteur entre ensuite dans de longs détails sur l'analyse de ces deux azotites doubles.

AZOTATE DOUBLE DE RUBIDIUM ET D'ARGENT.

D'après Ditte (2), les azotates de potasse, de rubidium, d'ammoniaque et probablement de cœsium qui sont isomorphes de l'azotate d'argent peuvent s'unir avec ce dernier pour former des sels doubles.

Lorsqu'on évapore une dissolution concentrée contenant un mélange d'azotate de rubidium et d'azotate d'argent, mélange dans lequel il se trouve 3 équivalents de ce dernier sel pour 1 équivalent du premier, il se dépose des cristaux volumineux, transparents, qui ont souvent l'aspect de tables épaisses, à cause du développement exagéré de deux facettes parallèles entre elles. Ce sont des prismes orthorhombiques, comme les cristaux des deux azotates simples. Leur formule est :

$$RbO,AzO^5 + AgO,AzO^5.$$

Les azotates de soude et de lithium au contraire, qui cristallisent en rhomboèdres, ne se combinent pas avec l'azotate d'argent.

(1) *Berichte*, t. XIX, p. 2531 et *Bull. Soc. chim.*, t. XLVII, p. 113.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* (6), t. VIII, p. 419 1886).

Comme le fait remarquer Ditte dans son mémoire sur ces combinaisons, cette différence d'action des sels de soude et de lithine comparée aux autres sels alcalins se retrouve dans un grand nombre de réactions, et établit une distinction très nette dans le groupe des métaux alcalins. Une première famille comprend le potassium, le rubidium, le cœsium, l'ammonium; une seconde famille, le sodium et le lithium.

Empruntons au mémoire que nous venons de citer la liste de ces principales différences :

1° Les azotates de potassium, de rubidium, de cœsium et d'ammonium cristallisent toujours anhydres; leur forme dérive d'un prisme orthorhombique plus ou moins modifié et donne lieu à des groupements présentant l'apparence de prismes hexagonaux cannelés.

Les azotates de sodium et de lithium peuvent former des hydrates cristallisant en aiguilles déliées et contenant l'un 14 équivalents, l'autre 5 équivalents d'eau. Les deux azotates peuvent se déposer anhydres, celui de soude au-dessus de zéro, celui de lithine au-dessus de +10 degrés; ils sont alors tous les deux sous la forme de rhomboèdres, très voisins d'ailleurs l'un de l'autre (106° 33′ pour le nitrate de soude, 105° 40′ pour celui de lithine).

2° Les azotates de potassium, de rubidium, de cœsium et d'ammonium se dissolvent dans l'acide azotique monohydraté en plus grande quantité que dans l'eau; ils contractent avec cet acide des combinaisons cristallines que la chaleur et l'eau décomposent.

Les azotates de sodium et de lithium sont très peu solubles dans l'acide azotique monohydraté, bien moins que dans l'eau; ils ne forment pas de combinaisons avec cet acide.

3° Les azotates de potassium, de rubidium, d'ammonium et très probablement de cœsium, se combinent à équivalents égaux avec le nitrate d'argent pour former des sels doubles; ceux-ci cristallisent tous de la même manière en solides très nets dérivant d'un prisme rhomboïdal droit.

Les azotates de sodium et de lithium ne se combinent pas à l'azotate d'argent; mais, quand ils cristallisent anhydres avec lui, ils lui imposent leur forme, et l'on obtient des rhomboèdres renfermant d'ailleurs des proportions absolument variables des deux sels constituants.

4° Les sulfates de potassium, de rubidium, de cœsium et d'ammonium, sont toujours anhydres, isomorphes entre eux sous des formes dérivées du prisme orthorhombique.

Les sulfates de sodium et de lithium cristallisent habituellement avec un plus ou moins grand nombre d'équivalents d'eau; ils ne deviennent anhydres qu'à une température plus élevée; le sulfate de soude vers 35 degrés, le sulfate de lithine un peu au-dessus de 100 degrés (1).

(1) On pourrait encore ajouter, d'après les expériences de Weber, résumées plus haut :
4° *bis*. Les quatre premiers sulfates donnent en présence d'un excès d'acide sulfurique anhydre des sels acides ou octosulfates dont la formule est : $MO,SO^3 + 7 SO^3$. Ces sels paraissent isomorphes.
Les deux autres sulfates ne donnent pas d'octosulfate; le sel de soude fournit seulement un bisulfate, et l'on ne connaît que le sulfate neutre de lithine.

5° Les sulfates de potassium, de rubidium, d'ammonium, et probablement de cœsium, se combinent avec les sulfates de chaux et de plomb pour former des sels doubles que l'eau décompose.

Les sulfates de sodium et de lithium ne se combinent pas avec ceux de chaux et de plomb.

6° Les chlorures des quatre premiers métaux cristallisent toujours anhydres.

Les chlorures de sodium et de lithium peuvent retenir 4 équivalents d'eau; celui de sodium vers —12 degrés, celui de lithium vers +10 degrés.

7° Les bromures et iodures de potassium, de rubidium, de cœsium et d'ammonium cristallisent toujours anhydres, comme les chlorures.

Au contraire, les bromures et iodures de sodium et de lithium peuvent, comme les chlorures correspondants, cristalliser en tables hexagonales avec 4 équivalents d'eau.

8° Les chloroplatinates de potassium, de rubidium, de cœsium et d'ammonium sont des corps toujours anhydres, cristallisant en octaèdres réguliers; tous sont très peu solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool.

Les chloroplatinates de sodium et de lithium sont des sels toujours hydratés, cristallisant l'un et l'autre avec 6 équivalents d'eau. Ils sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

9° Les fluorures de potassium et d'ammonium, et probablement ceux de rubidium et de cœsium sont très solubles dans l'eau. Ils cristallisent hydratés à basse température, et on peut les obtenir anhydres dans des liqueurs chaudes.

Les fluorures de sodium et de lithium cristallisent toujours anhydres; ils sont très peu solubles dans l'eau.

10° Les phosphomolybdates des quatre premiers métaux sont insolubles dans l'eau.

Les phosphomolybdates de sodium et de lithium sont au contraire solubles dans l'eau.

11° Le potassium, le rubidium et le cœsium sont beaucoup plus oxydables que le sodium et le lithium.

12° Le plus réfractaire des premiers fond à 62 degrés; les deux autres à 95 et 180 degrés.

13° Les premiers distillent vers le rouge en donnant des vapeurs colorées, tandis que les deux autres ne distillent qu'au rouge vif en donnant des vapeurs incolores.

Toutes ces différences sont assez nettes pour servir de base à une subdivision des métaux alcalins. Les quatre premiers forment une première famille; les deux autres constituent un autre groupe intermédiaire entre le premier et celui des métaux alcalino-terreux. On doit donc placer le rubidium et le cœsium à côté du potassium et de l'ammonium, et l'écarter du sodium.

TARTRATES ET RACÉMATES DE RUBIDIUM.

Signalons encore plusieurs tartrates ou racémates de rubidium, simples ou doubles, qui ont été décrits récemment par Wyrouboff (1).

Tartrate de rubidium $C^8H^4Rb^2O^{12}$, orthorhombique, pseudo-rhomboédrique.

Racémate de rubidium $C^8H^4Rb^2O^{12}$, rhomboédrique, isomère et cristallographiquement très voisin du précédent.

Tartrates inactifs de rubidium neutre $C^8H^4Rb^2O^{12}+H^2O^2$, prismes anorthiques un peu déliquescents.

Acide $C^8H^5RbO^{12}+HO$, prismes anorthiques.

Racémate acide de rubidium $C^8H^5RbO^{12}$, anorthique, voisin du prisme orthorhombique.

Tartrate double de rubidium et de lithium $C^8H^4LiRbO^{12}+H^2O^2$, orthorhombique.

Racémate double de rubidium et de lithium $C^8H^4LiRbO^{12}+H^2O^2$, clinorhombique. Les cristaux de ce sel double, au sein de leur eau mère, émettent de vives étincelles rouges, lorsqu'on les touche avec un corps dur.

ACTION PHYSIOLOGIQUE DES SELS DE RUBIDIUM.

On connaît depuis longtemps l'action physiologique spéciale des sels de potassium qui sont de véritables poisons. Introduits dans l'organisme vivant soit par injection sous-cutanée, soit par injection intraveineuse, ces sels déterminent la mort de l'animal à très petites doses par l'arrêt du cœur. La grande analogie du potassium et du rubidium devait faire penser que les sels de ce dernier métal étaient également toxiques, tandis que les animaux peuvent au contraire supporter une dose considérable de sels de soude qui ne paraissent pas produire d'action particulière. Cependant, avant les dernières recherches de Ch. Richet, l'étude de l'action physiologique des sels de rubidium n'avait pas été faite systématiquement, et nous ne possédions à ce sujet que quelques essais isolés que nous avions cru devoir négliger dans la rédaction de l'article précédent.

Une première expérienee avait été faite par Grandeau (2) qui avait constaté qu'une dose de 0gr,66 de chlorure de rubidium (soit 0gr,47 de métal), n'avait pas suffi pour tuer un lapin, et que 1 gramme de ce même sel (soit 0gr,705 de métal) n'avait pas tué un chien. Rabuteau (3) avait ingéré 0gr,25 d'iodate de rubidium sans éprouver aucun effet, et fait absorber 0gr,50 de ce sel à un chien

(1) *Bull. Soc. minér.* (1883), t. V, p. 53 et t. VI, p. 311 et *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 632 et 634.

(2) *Journal de l'anatomie et de la physiologie*, 1867, p. 378.

(3) *Éléments de chimie minérale*, p. 409.

sans observer de symptômes d'empoisonnement. Plus récemment, Lander Brunton et Cash (1) ont étudié l'action du chlorure de rubidium sur les grenouilles.

En 1885, Ch. Richet (2) a repris méthodiquement ces recherches, en expérimentant sur des espèces très différentes d'animaux et en opérant soit par injection sous-cutanée, soit par injection intraveineuse, avec le chlorure de rubidium.

Ce dernier mode est celui qui amène la mort avec la plus petite quantité de matière. En rapportant le poids du poison employé à 1 kilogramme du poids de l'animal et l'exprimant en poids du métal, on a trouvé dans cinq expériences, commes doses toxique minima :

0gr,512 0gr,490 0gr,611 0gr,613 0gr,297.

Ces doses ont été suffisantes pour amener la mort, tandis que des quantités un peu inférieures ne produisaient pas cet effet. La mort survient par l'arrêt du cœur.

Lorsque le poison est introduit sous la peau, son action toxique est moindre et la dose minima est représentée par des nombres supérieurs. Ch. Richet a pu comparer cette action à celle produite dans les mêmes conditions par le chlorure de lithium et par le chlorure de potassium. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant, rapportés à 1 kilogramme du poids de l'animal.

DOSES MORTELLES MINIMA.

Nombres d'expériences.		Lithium.	Potassium.	Rubidium.
53	Poissons (tanches).......	0,087	0,450	0;720
28	Tortues................	0,135	0,480	1,030
55	Grenouilles............	0,145	0,500	0,930
34	Pigeons...........	0,084	0,520	1,100
58	Cobayes...............	0,100	0,550	1,050
20	Lapins................	0,087	»	1,090

En examinant ces nombres, on voit que les doses moyennes pour les trois métaux sont à peu près 0gr,100 pour le lithium, 0gr,50 pour le potassium et 1 gramme pour le rubidium, ce qui est à peu près le même rapport que celui des équivalents de ces trois métaux, 7, 39 et 85.

En divisant ces nombres par l'équivalent du métal correspondant, on obtient un quotient à peu près constant, et égal à 0,0128 qui représente ce qu'on peut appeler la dose mortelle minima moléculaire. Si P est l'équivalent d'un de ces métaux, la quantité de ce métal qu'il faudra employer pour produire la mort sera donc, pour 1 kilogramme de l'animal : $P \times$ 0gr,0128, en employant le métal à l'état de chlorure et en injection intraveineuse.

(1) *Proc. of the Royal Society*, n° 226 (1883).
(2) *Comptes rendus*, t. CI, p. 667 et 707.

Plus récemment, Ch. Richet (1) a étendu ces recherches aux bromures et iodures de lithium, potassium, et rubidium, en ayant recours aux injections sous-cutanées.

En se bornant aux essais faits sur les poissons, les pigeons et les cobayes, les résultats obtenus peuvent être résumés dans les trois tableaux suivants :

DOSES MORTELLES MINIMA.

Chlorures.	Li.	K.	Rb.
Poissons..........	0,090	0,450	0,720
Pigeons...........	0,084	0,520	1,100
Cobayes...........	0,100	0,550	1,050
Moyennes...	0,091	0,507	0,950
Bromures.			
Poissons..........	0,120	0,590	0,930
Pigeons...........	0,062	0,410	0,590
Cobayes...........	0,112	0,400	0,620
Moyennes...	0,097	0,466	0,713
Iodures.			
Poissons..........	0,105	0,500	0,840
Pigeons...........	0,048	0,230	0,500
Cobayes...........	0,100	0,380	0,690
Moyennes...	0,084	0,370	0,677

En divisant ces nombres par les équivalents des métaux correspondants, on obtient les trois autres tableaux suivants :

Chlorures.	Li.	K.	Rb.	Moyenne.
	0,0126	0,0115	0,0085	0,0109
	0,0120	0,0133	0,0129	0,0127
	0,0147	0,0141	0,0123	0,0137
Moyennes...	0,0131	0,0129	0,0116	0,0125
Bromures.				
	0,0171	0,0151	0,0109	0,0144
	0,0086	0,0104	0,0070	0,0087
	0,0160	0,0103	0,0073	0,0112
Moyenne...	0,0139	0,0119	0,0084	0,0114
Iodures.				
	0,0150	0,0128	0,0098	0,0125
	0,0069	0,0059	0,0059	0,0062
	0,0143	0,0100	0,0081	0,0104
Moyennes...	0,0121	0,0095	0,0079	0,0097
Moyennes générales.	0,0131	0,0111	0,0093	0,0112

Un certain nombre de conséquences se déduisent d'elles-mêmes de ces expériences :

1° Pour des substances chimiques analogues comme les sels alcalins, la dose mortelle minima est à peu près la même si l'on considère non les poids absolus, mais les poids moléculaires de ces composés.

(1) *Comptes rendus*, t. CII, p. 57 (1886).

2° En poids absolu, les métaux sont donc d'autant moins toxiques que leur équivalent est plus élevé; c'est précisément l'inverse d'une loi proposée antérieurement par Rabuteau.

3° A molécule égale, les métaux dont l'équivalent est le plus élevé sont un peu plus toxiques.

4° En poids absolu, les chlorures sont plus toxiques que les bromures, et les bromures plus que les iodures; mais à poids moléculaire égal c'est l'inverse; ce sont les chlorures qui sont les moins toxiques.

5° En résumé, les sels alcalins sont toxiques par leur molécule chimique, et plus le poids de cette molécule est élevé, plus elle est toxique. Cependant la différence n'est pas bien grande et l'on peut dire que la molécule est toujours à peu près également toxique.

ORIGINE DU RUBIDIUM CONTENU DANS LES SALINS DE BETTERAVES.

Grandeau avait signalé dès 1863 la richesse en rubidium des salins de betteraves du nord de la France. Il est remarquable que ces produits ne contiennent que très peu de lithium et pas de cœsium. Dieulafait a récemment donné l'explication de cette anomalie (1) en recherchant le rubidium dans les salpêtres naturels du Chili et du Pérou. Ce métal y est relativement très abondant, tandis que le cœsium n'y existe pas et que le lithium ne s'y trouve qu'en petite quantité. Or les terrains qui servent à la culture de la betterave dans le nord de la France reçoivent sous forme d'engrais de grandes quantités de nitrates de soude du Chili. Il n'est donc pas étonnant de trouver seulement du rubidium et pas de cœsium ni de lithium dans les betteraves; le rubidium est pris directement à l'engrais et l'on ne doit pas attribuer sa fixation à une espèce de pouvoir électif spécial.

BIBLIOGRAPHIE

Dieulafait. *Compt. rend.*, 98, 1545.
Ditte. *Ann. chim. phys.* [6], VIII, 419.
— *Compt. rend.*, LXXXIV, 260.
— *Ann. chim. phys.* [6], I, 345.
Grandeau. *Journal de l'anatomie et physiologie*, 1867, 378.
Lander-Brunton et Cash. *Proc. of the Roy. Soc.*, n° 226 (1883).
Rabuteau. *Elém. de chim. minér.*, p. 409.
Ch. Richet. *Compt. rend.*, CI, 667.
— *Compt. rend.*, CI, 707.
— *Compt. rend.*, CII, 57.
Rosembladt. *Berichle*, XIX, 2531 et 2535.
Wyrouboff. *Bull. Soc. minér.*, V, 35 et 53.
— *Bull. Soc. minér.*, VI, 311.
— *Bull. Soc. minér.*, X, 125.
Weher. *Berichte*, XVII, 2497.

(1) *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1545.

TABLE DES MATIÈRES

ADDITIONS.



13447. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.